



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FORMACIÓN DE PCDD/Fs Y OTROS CONTAMINANTES
EN PROCESOS TÉRMICOS: APROVECHAMIENTO DE
BIOMASA Y MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA

M^a Dolores Rey Martínez



Tesis

Doctorales

www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

INSTITUTO UNIVERSITARIO DE INGENIERÍA DE LOS PROCESOS QUÍMICOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



**FORMACIÓN DE PCDD/FS Y OTROS CONTAMINANTES
EN PROCESOS TÉRMICOS: APROVECHAMIENTO DE
BIOMASA Y MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
INTERNACIONAL EN INGENIERÍA QUÍMICA

M^a Dolores Rey Martínez

ALICANTE, JULIO 2014

D. RAFAEL FONT MONTESINOS, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante y

D. IGNACIO ARACIL SÁEZ, profesor contratado doctor de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante

CERTIFICAMOS:

Que Dña. M^a DOLORES REY MARTÍNEZ, Ingeniera Química, ha realizado bajo nuestra dirección, en el Instituto de Ingeniería de Procesos Químicos, de la Universidad de Alicante, el trabajo que con el título “FORMACIÓN DE PCDD/Fs Y OTROS CONTAMINANTES EN PROCESOS TÉRMICOS: APROVECHAMIENTO DE BIOMASA Y MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA” constituye su memoria para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente Certificado en Alicante, a 28 de Mayo de 2014.

Fdo. Dr. Rafael Font Montesinos

Fdo. Dr. Ignacio Aracil Sáez

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABLAS	11
LISTA DE ABREVIACIONES.....	13
1. RESUMEN.....	19
2. ABSTRACT.....	27
3. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA Y OBJETIVOS	35
4. STRUCTURE OF THE REPORT AND OBJECTIVES	41
5. INTRODUCCIÓN.....	47
5.1. SUPERFICIES Y PRODUCCIONES AGRÍCOLAS.....	48
5.2. RESIDUOS DE BIOMASA	52
5.2.1. Residuos agrícolas.....	54
5.2.2. Aceites vegetales usados.....	57
5.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS	60
5.3.1. Pirólisis	60
5.3.2. Combustión	62
5.4. CONTAMINANTES DERIVADOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN.....	63
5.4.1. Características generales de las PCDD/Fs	68
5.5. CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS Y DE LA COMBUSTIÓN DE MATERIALES	74
5.5.1. Análisis termogravimétrico.....	74
5.5.2. Determinación de los parámetros cinéticos	75
5.6. MOTORES DIÉSEL.....	79
5.6.1. Emisiones de un vehículo diésel	81
5.6.2. Empleo de biocombustibles	82
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	87
6.1. MATERIALES EMPLEADOS	87
6.1.1. Rastrojos de tomatera	87

6.1.2.	Aceites vegetales.....	88
6.1.3.	Diésel y biodiésel	88
6.2.	EQUIPOS E INSTALACIONES.....	89
6.2.1.	Termobalanzas	89
6.2.2.	Horno horizontal de laboratorio	89
6.2.3.	Estufa doméstica	91
6.2.4.	Grupo electrógeno y vehículos diésel	92
6.2.5.	Instalación para muestreo de las emisiones de un motor Liebherr	94
6.3.	DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS Y MUESTREOS.....	95
6.3.1.	Experimentos realizados en las termobalanzas	95
6.3.2.	Experimentos realizados en el reactor de laboratorio.....	96
6.3.3.	Muestreos realizados en la estufa doméstica	98
6.3.4.	Muestreos en grupo electrógeno y vehículos diésel.....	99
6.3.5.	Muestreos en motor Liebherr	100
6.4.	DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS	101
6.4.1.	Termogravimetría - Espectrometría de Masas (TG-MS).....	101
6.4.2.	Termogravimetría - Espectroscopía Infrarroja (TG-IR).....	102
6.4.3.	Análisis de gases y volátiles	103
6.4.4.	Análisis de PAHs, clorofenoles y clorobenzenos	109
6.4.5.	Análisis de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas	117
6.4.6.	Análisis de clorofenoles, clorobenzenos y PCDD/Fs en EMPA (Suiza)	128
7.	RESULTADOS.....	133
7.1.	PUBLICACIÓN I: <i>“Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant”.</i> R. Font, J. Moltó, A. Gálvez, M.D. Rey. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85, 268-275 (2009).	134
7.2.	PUBLICACIÓN II	

“Analysis of dioxin-like compounds formed in the combustion of tomato plant”.	
J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, M.D. Rey, A. Pequenín. Chemosphere 78, 121-126 (2010).....	137
7.3. PUBLICACIÓN III	
“Kinetics of olive oil pyrolysis”.	
R. Font, M.D. Rey. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103, 181-188 (2013).....	139
7.4. TRABAJO I	
“Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model”.	
R. Font, M.D. Rey, M.A. Garrido. Aceptado en Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.	142
7.5. TRABAJO II	
“PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator”.	
M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Aceptado en Journal of Hazardous Materials.	144
7.6. TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN I	
“Emissions from pyrolysis and combustion of waste vegetable oil”.	146
7.7. TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN II	
“Effect of fuels and an iron-catalyzed diesel particle filter on diesel engine chlorinated compound emissions”.	148
8. CONCLUSIONES.....	153
9. CONCLUSIONS.....	159
10. OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS	165
ANEXO I: PUBLICACIONES Y TRABAJOS	171
ANEXO II: RESULTADOS NO PUBLICADOS.....	239
BIBLIOGRAFÍA.....	267

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Jerarquía europea en la gestión de residuos	48
Figura 2. Clasificación de los procesos de extracción de energía de la biomasa.	53
Figura 3. Tipos de materias primas utilizadas para la producción nacional de biodiésel en 2011.....	60
Figura 4. Estructura general de los PCBs.	68
Figura 5. Estructura general de las PCDD/Fs.....	69
Figura 6. Consumo de biocombustibles utilizados en transporte por carretera en la UE. Miles de toneladas.....	83
Figura 7. Diésel y biodiésel utilizados en el motor Liebherr.....	88
Figura 8. Esquema del horno y reactor horizontal de laboratorio.	90
Figura 9. Esquema del montaje utilizado para medir los gases de la estufa. ..	91
Figura 10. Esquema del montaje experimental para muestreos en carretera. 94	
Figura 11. Interior de la instalación donde se realizaron los muestreos de las emisiones del motor Liebherr.	95
Figura 12. Portamuestras utilizado en los experimentos con rastrojos de tomatera.....	97
Figura 13. Módulo de líquidos utilizado con los aceites de fritura.....	97
Figura 14. Muestreo realizado con el grupo electrógeno.	99
Figura 15. Muestreo realizado con una furgoneta Renault Kangoo.....	100
Figura 16. Componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).	107
Figura 17. Esquema del método para el análisis conjunto de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas.	117
Figura 18. Resolución a 10% de valle.	124
Figure A 1. Chlorobenzenes in pyrolysis and combustion of WVO.	249
Figure A 2. Chlorophenols in combustion of WVO.	249
Figure A 3. TEQ-weighted PCBs emission profile from pyrolysis and combustion of WVO.....	251
Figure A 4. TEQ-weighted PCDD/F profiles from pyrolysis and combustion of WVO.	253
Figure A 5. CB and CP congener group profiles for the different exhaust samples from the Liebherr engine.	256

Figure A 6. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the filter operating time: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel..... 258

Figure A 7. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the diesel particle filter: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel..... 260

Figure A 8. Emission profile of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the fuel. 262



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución general de la tierra por tipos de cultivo en España (2011).	49
Tabla 2. Principales productores de tomate del mundo. Año 2011.....	50
Tabla 3. Principales productores de aceite de oliva del mundo. Campaña 2011/12.....	51
Tabla 4. Ratios de la generación de restos vegetales para determinados cultivos en España.....	55
Tabla 5. Compuestos incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA.	67
Tabla 6. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8- PCDD/Fs.	73
Tabla 7. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas.	73
Tabla 8. Condiciones cromatográficas utilizadas en el GC-TCD.	104
Tabla 9. Condiciones cromatográficas utilizadas en el HRGC-FID.	105
Tabla 10. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de gases y volátiles.....	108
Tabla 11. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de PAHs y otros compuestos semivolátiles.....	112
Tabla 12. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de clorobencenos y clorofenoles.	112
Tabla 13. Orden de aparición y masas de los iones principales de los 16 PAHs analizados y de los patrones internos deuterados.	115
Tabla 14. Congéneres, isómeros y masas principales medidas en el análisis de clorobencenos y clorofenoles.	115
Tabla 15. Condiciones de operación y programa de temperaturas del HRGC- HRMS para análisis de PCDD/Fs.....	122
Tabla 16. Programa de temperaturas del HRGC-HRMS para análisis de PCBs similares a dioxinas.	123
Tabla 17. Relación de masas exactas de PCDD/Fs analizadas en el HRGC-HRMS.	124
Tabla 18. Recuperaciones de los distintos congéneres contempladas en el método de la EPA 1613.....	126

Tabla 19. Relación de masas exactas de PCBs similares a dioxinas analizados por HRGC-HRMS.....	127
Table A 1. Gases and volatiles identified in the pyrolysis and combustion of WVO by GC-TCD, HRGC-FID and HRGC-MS.....	240
Table A 2. Semivolatile compounds in pyrolysis and combustion of WVO. ..	244
Table A 3. Yields of US EPA priority PAHs in the pyrolysis and combustion of WVO.	248
Table A 4. PCB emissions (pg/g) in pyrolysis and combustion of WVO.....	250
Table A 5. 2,3,7,8-substituted PCDD/F emissions from pyrolysis and combustion of WVO.....	251
Table A 6. Nomenclature employed to distinguish exhaust samples from the Liebherr engine.	255
Table A 7. Total CB and CP yields in the emissions of the Liebherr engine... ..	257
Table A 8. PCDD/F emission factors from the Liebherr engine expressed as pg I-TEQ/Nm ³	263

LISTA DE ABBREVIACIONES

ACEA	Asociación de Constructores Europeos de Automóviles
AOX	Haluros orgánicos adsorbibles
CBs	Clorobencenos
CIEMAT	Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
CNE	Comisión Nacional de Energía
COI	Consejo Oleícola Internacional
COPs	Compuestos orgánicos persistentes
CPs	Clorofenoles
CSS	Clean-up standard solution
DOC	Catalizador de oxidación diésel
DPF	Filtro de partículas diésel
DTA	Análisis térmico diferencial
DTG	Derivada de termogravimetría
EBB	European Biodiesel Board
EMPA	Laboratorio Federal Suizo para Ensayo de Materiales e Investigación
EN	Norma europea
EurObserv'ER	Observatorio Europeo de Energías Renovables
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FAP	Filtro de partículas diésel
FID	Detector de ionización de llama
FMS	Fluid management systems
FR	Factor de respuesta
GC	Cromatografía de gases
HRGC	Cromatografía de gases de alta resolución

HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución
IARC	Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer
ICE	Instituto de Ciencias de la Educación
IS	Internal standard solution
ISBN	International standard book number
ISS	Internal standard solution
I-TEF	Factor de equivalencia tóxica internacional
LCS	Labelled compound solution
LER	Lista europea de residuos
MAAPGC	Servicio de Medio Ambiente del Excelentísimo Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria
MAGRAMA	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
MS	Espectrometría de masas
NIST	National Institute of Standards and Technology
PACs	Compuestos aromáticos policíclicos
PAHs	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PCBs	Policlorobifenilos
PCDDs	Policlorodibenzo-p-dioxinas
PCDFs	Policlorodibenzofuranos
PCNs	Policloronaftalenos
PTV	Programación variable de temperatura
PVC	Policloruro de vinilo
RAVUSA	Reciclados de aceites vegetales usados, S.L.
RRF	Factor de respuesta relativo
SIR	Selective ion recording
SN EN	Norma europea incorporada a la norma suiza
SS	Surrogate standard solution
TCD	Detector de conductividad térmica

TEF	Factor de equivalencia tóxica
TEQ	Cantidad de equivalente tóxico
TG	Termogravimetría
TG-DTA	Termogravimetría-Análisis térmico diferencial
TG-IR	Termogravimetría acoplada a espectroscopía de infrarrojo
TG-MS	Termogravimetría acoplada a espectrometría de masas
UA	Universidad de Alicante
UE	Unión Europea
US EPA	Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
WHO	Organización Mundial de la Salud
WVO	Waste vegetable oil



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. RESUMEN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. RESUMEN

Las sociedades desarrolladas no solo se caracterizan por el enorme consumo energético sino que también son generadoras de una gran cantidad de residuos, muchos de ellos orgánicos, con un elevado potencial energético. Es necesario, por tanto, promover la aplicación de una gestión de residuos adecuada basada en la siguiente jerarquía: prevención, reutilización, reciclaje, valorización y eliminación, por ese orden.

Para los residuos que son inevitablemente generados y que no pueden ser reutilizados ni reciclados es necesario el desarrollo de técnicas de valorización que conviertan dichos residuos en fuente de energía y materias primas y, que al mismo tiempo, den solución a la acumulación de residuos. La utilización de tecnologías de energías renovables como la obtenida a partir de la biomasa se presenta como alternativa a medio y largo plazo para el reemplazo de los combustibles fósiles.

Esta tesis doctoral abarca, por un lado, el estudio de la descomposición térmica de residuos de biomasa desde el punto de vista cinético y de formación de contaminantes en procesos de pirólisis y combustión y, por otro lado, el estudio de la emisión de contaminantes en motores de combustión interna.

Los residuos de biomasa empleados para llevar a cabo el primero de los estudios son rastrojos de tomatera y aceites vegetales.

La primera etapa de la investigación se desarrolla con los rastrojos de tomatera. En España siempre ha sido tradicional que los agricultores quemen los rastrojos procedentes de residuos de sus cosechas. La mala gestión de este tipo de residuos supone un problema medioambiental, que origina un

deterioro progresivo y acumulativo del entorno. Se hace crucial, por tanto, un plan de gestión que convierta estos residuos orgánicos en recursos.

Resulta interesante comenzar realizando un estudio del comportamiento térmico de este tipo de biomasa que nos dé información sobre su cinética de descomposición en distintas condiciones. Esta información se obtiene a partir de la correcta interpretación de los datos experimentales obtenidos mediante termogravimetría (TG) y es aplicable en el diseño de reactores de pirólisis o combustión de materiales para la generación de compuestos químicos o el aprovechamiento energético, respectivamente. Para abarcar este estudio, se realiza una serie de análisis termogravimétricos en atmósfera inerte y atmósfera oxidativa bajo distintas condiciones de calentamiento. Adicionalmente, se llevan a cabo experimentos de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas (TG-MS) con objeto de poder conocer mejor el mecanismo de descomposición de los rastrojos de tomatera e identificar alguno de los compuestos emitidos durante el calentamiento controlado en pirólisis y combustión. En base a los resultados experimentales obtenidos, se proponen dos modelos cinéticos, uno para la pirólisis y otro para la combustión, que permiten simular los procesos de degradación de los rastrojos con un único conjunto de parámetros cinéticos válidos para todas las condiciones de calentamiento. Todo este estudio constituye el primero de los artículos.

Tras este primer trabajo, se publica otro artículo en el que se recogen los resultados experimentales obtenidos en cuanto a la formación de contaminantes en los procesos de combustión de rastrojos de tomatera. Para obtener estos datos, se realizan experimentos de combustión a dos temperaturas, 500 y 850°C, en un horno horizontal con reactor tubular de cuarzo a escala de laboratorio. Paralelamente, se llevan a cabo experimentos

de combustión en una estufa doméstica donde es posible simular las condiciones de combustión (mezcla pobre de oxígeno y combustible) encontradas en la quema de rastrojos al aire libre. De esta forma, tanto los experimentos de combustión realizados en el horno horizontal de laboratorio como los de la estufa doméstica se llevan a cabo con oxígeno en cantidades subestequiométricas con el fin de realizar el estudio de formación de compuestos en condiciones de combustión incompleta. En esta publicación se recogen los resultados obtenidos para los siguientes compuestos: óxidos de carbono, hidrocarburos ligeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs), policlorodibenzofuranos (PCDFs) y policlorobifenilos (PCBs) similares a dioxinas.

Una segunda etapa de la investigación se desarrolla con aceites vegetales, más concretamente con aceite de oliva virgen, aceite de oliva usado y aceite de fritura, siendo este último una mezcla de aceites usados procedentes de distintas semillas. El aceite vegetal usado o aceite de fritura es un residuo abundante y particularmente contaminante que se genera en el ámbito de la hostelería, restauración, centros, instituciones y en el ámbito doméstico, y que requiere, por tanto, una gestión adecuada.

Siguiendo la línea de trabajo establecida para los rastrojos de tomatera, se realiza un estudio cinético de la pirólisis de los aceites y otro estudio cinético de la combustión, cada uno con la entidad suficiente como para constituir una publicación. Ambos estudios se realizan de forma análoga. Para el estudio cinético de la pirólisis, se realiza una serie de análisis termogravimétricos con aceite de oliva virgen y aceite de oliva usado bajo distintas condiciones de calentamiento y con distintas masas iniciales. Además, se llevan a cabo experimentos de TG-MS y TG-IR (termogravimetría acoplada a espectroscopía de infrarrojo) para conocer mejor el mecanismo de

descomposición y obtener información que valide el modelo cinético propuesto. En base a los resultados experimentales, se propone un modelo capaz de simular todos los experimentos realizados con un único conjunto de parámetros cinéticos. Este estudio constituye el tercero de los artículos que se recogen en esta tesis.

El cuarto trabajo, aceptado para su publicación, hace referencia al estudio cinético de la combustión de los aceites. La forma de proceder es la misma que en el estudio anterior de pirólisis, pero en este caso se emplea también aceite de fritura para la realización de los experimentos.

Una vez realizados los estudios cinéticos de los aceites, se realiza el estudio de la descomposición térmica del aceite de fritura desde el punto de vista de formación de contaminantes. Para ello se realizan experimentos de pirólisis y combustión a dos temperaturas, 500 y 850°C, en el horno horizontal a escala de laboratorio. En este caso, a diferencia de los rastros de tomatera, la muestra es líquida por lo que el sistema de introducción de muestra es sustituido por un módulo de líquidos. En este estudio se determinan los gases, los hidrocarburos ligeros, los compuestos semivolátiles, con especial atención a la formación de PAHs, y los compuestos clorados como los clorobencenos, clorofenoles, dioxinas (PCDD/Fs) y PCBs. Todos estos resultados se recogen en un trabajo que se encuentra en fase de preparación.

De forma paralela al trabajo llevado a cabo con los aceites, se comienza el estudio de las emisiones de dioxinas en vehículos diésel durante la conducción y en un grupo electrógeno. Este estudio forma parte de una línea de investigación nueva, por lo que es necesario realizar una exhaustiva búsqueda bibliográfica para conocer el estado del arte. Una vez analizada toda la información, se determina el modo en el que llevar a cabo los muestreos, se diseña parte del montaje experimental y se pone a punto el

método de muestreo. La idea de estudiar la emisión de dioxinas en vehículos diésel surge de la posibilidad de poder realizar, en un estudio posterior, los mismos muestreos pero utilizando como combustible mezclas diésel-biodiésel e incluso biodiésel puro.

Para llevar a cabo este estudio se realizan, por un lado, muestreos durante la conducción con tres vehículos diésel y, por otro lado, con un grupo electrógeno. En ambos casos los muestreos se llevan a cabo según el método EPA 0023 A (US EPA, 1996), con alguna modificación en el caso de los vehículos para adaptar el montaje experimental a las condiciones del muestreo. El quinto trabajo, aceptado para su publicación, recoge la explicación de las condiciones bajo las que se han realizado los muestreos, así como los resultados obtenidos en cuanto a la emisión de dioxinas.

Siguiendo en esta línea de investigación, surge la oportunidad de realizar una estancia de cuatro meses en la EMPA (Laboratorio Federal Suizo para ensayo de Materiales e Investigación), situada en Dübendorf (Suiza), para llevar a cabo el estudio de la cinética de formación de dioxinas en filtros de partículas diésel. Estos filtros de partículas forman parte de la tecnología empleada en los motores diésel para la limpieza de los gases de escape antes de que sean emitidos a la atmósfera.

Para llevar a cabo este estudio, se realizan muestreos en un motor diésel para vehículos pesados siguiendo la norma europea EN 1948-1 (European Committee for Standardization, 2006). Se realizan tres bloques de experimentos: uno con diésel estándar, otro con biodiésel y otro con diésel dopado con potasio. Cada uno de los bloques consta de cuatro muestreos: uno sin filtro de partículas y tres con filtro de partículas. En el trabajo correspondiente a este estudio, que se encuentra en fase de preparación, se determinan las dioxinas, así como los clorobencenos y clorofenoles, y se hace

una evaluación del posible efecto que el empleo de biodiésel tiene en las emisiones de dioxinas.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. **ABSTRACT**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2. **ABSTRACT**

Developed societies are characterized not only by their large energy consumption but also by the great amount of waste they produce. Organic materials that are high in energy content make up a large portion of this waste. Thus, it is necessary to promote the implementation of an appropriate waste management plan – one that is based on the following hierarchy: prevention, reuse, recycling, recovery and disposal of waste, in that order.

The development of recovery techniques is essential for converting the wastes that are unavoidably generated, and cannot be reused or recycled, into energy resources and raw materials. At the same time, these techniques offer a solution to the build-up of waste. The use of biomass as renewable energy is often presented as a medium to long-term alternative to fossil fuels.

This PhD thesis covers, on one hand, the study of the thermal decomposition of biomass residues from the point of view of the kinetics and formation of pollutants in combustion and pyrolysis processes and, on the other hand, the study of the emission of pollutants from internal combustion engines.

The first part of the thesis concerns biomass waste in the form of the tomato plant and vegetable oils.

The initial phase of the research is conducted on the tomato plant. In Spain, farmers have traditionally always burned the stubble from crop residues. Mismanagement of this waste represents an environmental problem that causes progressive and cumulative environmental deterioration. A management plan to convert these organic wastes into energy resources is therefore crucial.

It is interesting to first embark on a study of the thermal behaviour of this type of biomass in order to obtain information on its decomposition kinetics under different conditions. This information can be acquired from a correct interpretation of the experimental data obtained by thermogravimetry (TG) and is applicable to the design of pyrolysis or combustion reactors for the generation of chemical compounds or energy use, respectively. Accordingly, a series of thermogravimetric analyses is performed in an inert and oxidative atmosphere under different heating conditions. Additionally, thermogravimetry coupled with mass spectrometry (TG-MS) experiments are performed in order to better understand the decomposition mechanism of the tomato plant and identify some of the compounds emitted as a result of controlled heating during pyrolysis and combustion. Based on the experimental results two kinetic models are proposed: one for the description of pyrolysis and the other for combustion. These models allow simulation of tomato plant degradation processes based on a unique set of kinetic parameters that are useful under all heating conditions. This entire study is the subject of a first journal article.

Following the first article, the experimental results for the formation of pollutants in the combustion of the tomato plant are published in a second article. To obtain these data, combustion experiments are carried out at two temperatures, 500 and 850°C, in a furnace containing a laboratory-scale horizontal quartz-tube reactor. At the same time, combustion experiments are carried out in a household stove, which can simulate the combustion conditions (lean mixture of fuel and oxygen) found in open burning. Thus, the combustion experiments conducted in the laboratory furnace and household stove are both carried out under oxygen-poor conditions. This is done with a view to studying the formation of compounds under conditions of incomplete combustion. Results for the following compounds are collected in

the second article: carbon oxides, light hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs).

The second phase of the research concerns vegetable oils, in particular virgin olive oil, waste olive oil and waste cooking oil, the latter being a mixture of waste oils from various seeds. Waste vegetable oil or cooking oil is an abundant and particularly polluting waste material. It is generated on hotel, restaurant, school, household and other establishment premises, and therefore requires proper management.

In analogy with the study of tomato plant waste, a kinetic study of the pyrolysis of olive oil and another kinetic study of its combustion are carried out, each being of enough significance to constitute a separate publication. The same procedure is followed in both cases. For the kinetic study of the pyrolysis, a series of thermogravimetric analyses of virgin olive oil and waste olive oil is performed under different heating conditions and for different initial masses. Furthermore, TG-MS and TG-IR (thermogravimetry coupled to infrared spectroscopy) experiments are performed to better understand the decomposition mechanism and to obtain information that validates the proposed kinetic model. Based on the experimental results, a model is proposed that is capable of simulating all the experiments using only a single set of kinetic parameters. This study is the subject of the third article that is listed in the thesis.

The fourth paper, accepted for publication, concerns the kinetic study of the combustion of oils. The procedure followed in the previous pyrolysis study is also applied here, but in this case experiments are also performed on waste cooking oil.

Once the kinetic studies of the oils are done, a study of the thermal decomposition of waste cooking oil from the point of view of formation of pollutants is also performed. For this purpose, pyrolysis and combustion experiments are conducted at two temperatures, 500 and 850°C, in the horizontal laboratory-scale furnace. Unlike tomato plant waste, the sample is liquid in this case so that the system used to introduce samples is replaced by a fluid module. In this study, gases, light hydrocarbons, semi-volatile compounds (paying special attention to the formation of PAHs) and chlorinated compounds such as chlorobenzenes, chlorophenols, dioxins (PCDD/Fs) and PCBs are determined. All these results are collected in a forthcoming manuscript.

Alongside the work carried out on the oils, a study is conducted on dioxin emissions from running diesel vehicles and a power generator. This study is part of a new line of research, so it is necessary to carry out an exhaustive literature review to ascertain the current level of knowledge. Based on an analysis of the gathered information, the sampling method is determined, part of the experimental setup is designed and the sampling method is fine-tuned. The motivation for studying dioxin emissions in diesel vehicles arises from the possibility of performing the same samplings in a subsequent study, but using diesel-biodiesel blends and even pure biodiesel as fuel.

For the above study, samples are collected, on one hand, from three running diesel vehicles, and, on the other, from a running generator. In both cases the sampling is done according to the EPA 0023 A method (U.S. EPA, 1996), with some modification in the case of vehicles to adapt the experimental setup to the sampling conditions. The fifth paper, accepted for publication, contains a description of the conditions of the experimental sampling and the results obtained in terms of dioxin emissions.

Following this line of research, there is the opportunity to spend four months at the EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research), located in Dübendorf (Switzerland), to carry out a study of the kinetics of dioxin formation in particle filters. These particle filters form part of the technology used in diesel engines for cleaning exhaust gases before they are emitted into the atmosphere.

In this case, samples are taken from a running heavy duty diesel engine following the European standard EN 1948-1 (European Committee for Standardization, 2006). Three sets of experiments are performed: one on standard diesel, another on biodiesel and yet another on potassium-doped diesel. Each experiment comprises four samplings: one without particle filter and three with particle filter. For the forthcoming paper on this study, dioxins, chlorobenzenes and chlorophenols are determined, and the possible effects of the use of biodiesel on dioxin emissions are assessed.

3. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA Y OBJETIVOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

3. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA Y OBJETIVOS

La presente memoria se inicia con una introducción general en la que se discute sobre la problemática de los residuos, su política de gestión y la necesidad del desarrollo de técnicas de valorización que conviertan dichos residuos en fuente de energía y materias primas. A continuación, en un intento de contextualizar el problema en cuanto a los residuos de los que se trata en esta tesis, se da una visión general de las superficies y producciones agrícolas españolas prestando especial atención al tomate y al aceite de oliva. Los residuos generados en ambos casos están íntimamente relacionados con la dimensión y rendimiento de dichos cultivos. En los apartados posteriores, se habla de los residuos de biomasa en general, particularizando en el caso de los residuos agrícolas, entre los que se incluyen los residuos derivados del cultivo del tomate, y los aceites vegetales usados. Seguidamente, se explican los fundamentos de los tratamientos térmicos de residuos, tanto pirólisis como combustión, así como los contaminantes derivados de los procesos de combustión. En este sentido, se dedica un apartado especial para hablar de las dioxinas por ser este tipo de compuestos objeto de análisis en todos los estudios de emisiones realizados en esta tesis. Posteriormente, se introducen los conceptos básicos acerca de la cinética de la descomposición térmica de los materiales y la determinación de los parámetros cinéticos. Por último, se describe brevemente la historia de los motores diésel desde sus comienzos hasta llegar a la situación actual, y se plantea la problemática de las emisiones de contaminantes de los vehículos diésel así como la posibilidad del empleo de biocombustibles en estos motores y sus posibles beneficios para el medio ambiente.

El siguiente capítulo es el procedimiento experimental. En él se explica con detalle los materiales utilizados para la realización de los experimentos y los muestreos, así como los equipos e instalaciones para llevarlos a cabo. Asimismo, se realiza una descripción de todas las condiciones bajo las que se realiza cada uno de los experimentos y muestreos, y de todas las técnicas y métodos analíticos empleados en la determinación de los parámetros cinéticos y de cada una de las familias de compuestos analizadas.

Una vez expuesto lo anterior, se presentan en el capítulo 7 los resultados más importantes obtenidos en cada uno de los estudios que componen esta tesis, y en el capítulo 8 y 9 las conclusiones más relevantes que se desprenden de cada uno de ellos en español e inglés, respectivamente.

En el capítulo 10 se ha querido recopilar otras publicaciones de la autora fruto del trabajo realizado de forma paralela durante los años de investigación dedicados al desarrollo de esta tesis. Asimismo, se enumera la asistencia y las contribuciones realizadas en distintos congresos.

En el anexo I se agrupan las distintas publicaciones y trabajos que constituyen esta tesis doctoral y en el anexo II se incluyen los resultados no publicados hasta el momento y que forman parte de los dos trabajos en fase de preparación.

En el último apartado se presenta toda la bibliografía consultada.

Los objetivos concretos de esta investigación son:

1. Estudio cinético de la descomposición térmica de rastrojos de tomatera para obtener un modelo cinético que permita simular los procesos de degradación de los rastrojos con un único conjunto de parámetros cinéticos.
2. Estudio de las emisiones en la combustión incompleta de rastrojos de tomatera a escala de laboratorio y en una estufa doméstica.
3. Estudio cinético de la descomposición térmica de aceites vegetales para obtener un modelo cinético que permita simular los procesos de degradación de los aceites con un único conjunto de parámetros cinéticos.
4. Estudio de las emisiones en la pirólisis y combustión incompleta de aceites de fritura a escala de laboratorio.
5. Estudio de las emisiones de dioxinas en motores de combustión interna empleando diésel y biodiésel como combustible.

4. **STRUCTURE OF THE REPORT AND OBJECTIVES**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4. STRUCTURE OF THE REPORT AND OBJECTIVES

This thesis begins with a general introduction to the problems surrounding waste, its management and a need to develop recovery techniques that can convert waste into energy resources and raw materials. Following, in an attempt to provide a context for the problem in terms of the waste types considered in this thesis, an overview is given of Spanish agricultural production areas, with an emphasis on the tomato and olive oil. Wastes generated in both cases are closely related to the scale and behaviour of such crops. In later sections, general information about biomass residues is introduced to give a more detailed description of agricultural wastes, including those coming from tomato crops and waste vegetable oils. Thereafter follows an explanation of the fundamentals of thermal waste treatment – pyrolysis and combustion – and of the pollutants from combustion processes. For the latter, a special section is devoted to a discussion of dioxins since they are the object of analysis in all the emission studies performed for this thesis. Subsequently, basic concepts relating to the kinetics of the thermal decomposition of materials and the determination of the kinetic parameters are introduced. Finally, the history of the diesel engine, from its infancy to the present, is briefly recounted and questions are raised regarding polluting emissions from diesel vehicles, the possibility of using biofuels in their engines and the associated potential benefits thereof to the environment.

The next chapter concerns the experimental procedure. It details the materials used to perform the experiments and carry out sampling as well as the equipment and facilities used to accomplish those tasks. In addition, it describes all the conditions under which the experiments and sampling are

performed. This is followed by another description of all the techniques and analytical methods used to determine the kinetic parameters as well as each of the families of compounds that are studied.

Having stated the above, the most important results obtained from each of the studies in this thesis are presented in Chapter 7, and the most relevant conclusions drawn from each are presented in Spanish and English in Chapter 8 and 9, respectively.

Chapter 10 collects other publications that are the result of parallel work done by the author during the years of research dedicated to developing this thesis. The attendance of and contributions made to different conferences are also listed.

Annex I gathers the various publications and papers supporting this PhD thesis. Annex II contains yet unpublished results that are to appear in two forthcoming papers.

The references are listed in the last section.

The specific objectives of this research are:

1. Kinetic study of the thermal decomposition of the tomato plant, to obtain a kinetic model that simulates the degradation processes of this material for a single set of kinetic parameters.
2. Study of the emissions from the incomplete combustion of tomato plant residues at the laboratory scale and in a household stove.
3. Kinetic study of the thermal decomposition of vegetable oils, to obtain a kinetic model that simulates the degradation processes of the oils for a single set of kinetic parameters.

4. Study of the emissions from pyrolysis and incomplete combustion of waste cooking oil at the laboratory scale.
5. Study of dioxin emissions in internal combustion engines using diesel and biodiesel as fuel.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

5. INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*“La educación es el arma más poderosa
para cambiar el mundo”*

Nelson Mandela

5. INTRODUCCIÓN

Las reservas de combustibles fósiles son finitas y su utilización para la generación de energía ha contribuido al aumento de emisiones gaseosas que contaminan el medio ambiente y aumentan el calentamiento de la atmósfera terrestre. Las sociedades desarrolladas no solo se caracterizan por el enorme consumo energético sino que también son generadoras de una gran cantidad de residuos, muchos de ellos orgánicos, con un elevado potencial energético.

En España, el Plan Nacional Integrado de Residuos 2008-2015 (Resolución de 20 de enero de 2009, de la Secretaría de Estado de Cambio Climático) tiene como finalidad promover una política adecuada en la gestión de los residuos, disminuyendo su generación e impulsando un correcto tratamiento de los mismos: prevención, reutilización, reciclaje, valorización y eliminación, por ese orden. En Europa, la Directiva Marco de Residuos (Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas) centra su objetivo en la prevención y el reciclado. Esta Directiva también refuerza el principio de jerarquía en las opciones de gestión de residuos.

El objetivo de la aplicación de la jerarquía de residuos es desplazar la mayor parte de las actuaciones de gestión de los residuos hacia los escalones superiores de la jerarquía, tal y como puede verse en la Figura 1, siendo la prevención de los residuos la primera prioridad en la medida en que es la opción ambiental y económicamente más sostenible. Para los residuos que son inevitablemente generados y que no pueden ser reutilizados ni reciclados es necesario el desarrollo de técnicas de valorización que conviertan dichos residuos en fuente de energía y materias primas y, que al mismo tiempo, den solución a la acumulación de residuos.



Figura 1. Jerarquía europea en la gestión de residuos

La utilización de tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa se presenta como alternativa a medio y largo plazo para el reemplazo de los combustibles fósiles.

Los residuos en los que se va a centrar esta tesis, rastrojos de tomatera y aceite vegetal usado, son residuos de biomasa que, directa o indirectamente, son consecuencia de las explotaciones agrícolas. Resulta interesante por tanto, tener una visión general de las superficies y producciones agrícolas españolas prestando especial atención al tomate y al aceite de oliva. Los residuos generados en ambos casos están íntimamente relacionados con la dimensión y rendimiento de dichos cultivos.

5.1. SUPERFICIES Y PRODUCCIONES AGRÍCOLAS

La agricultura española tiene una gran diversidad productiva, consecuencia de las variadas condiciones climáticas y los distintos tipos de suelo que existen en las distintas zonas del territorio nacional. Se cultivan desde especies propias del clima templado, hasta especies tropicales, pasando por los cultivos típicos mediterráneos: viñedo, olivar, cítricos, hortalizas, etc. La producción hortofrutícola supone aproximadamente la mitad de la

producción agrícola española, con una gran diversidad de productos, muchos de los cuales son partidas cuantitativamente importantes de exportación. Asimismo, tienen notable importancia desde diferentes puntos de vista el viñedo y el olivar.

En la Tabla 1 se muestran datos de la distribución de la tierra por tipos de cultivo para el año 2011 (MAGRAMA, 2012), de los que se desprende que cerca del 35% de la superficie del territorio nacional se dedica a cultivos. En cuanto a las producciones agrícolas más importantes en España cabe destacar la alfalfa, la cebada, el trigo, el maíz, la remolacha azucarera, el tomate y el vino (MAGRAMA, 2012).

Tabla 1. Distribución general de la tierra por tipos de cultivo en España (2011).

España			
Tipo de cultivo	Superficie (miles de ha)	Tipo de cultivo	Superficie (miles de ha)
Cereales grano	5985	Frutales cítricos	318
Leguminosas	530	Frutales no cítricos	847
Tubérculos	81	Viñedo	963
Industriales	1051	Olivar	2504
Forrajeros	1079	Otros cultivos leñosos	50
Hortalizas	351	Viveros	20*
Flores y ornamentales	7		
Total cultivos herbáceos (A)	9084	Total cultivos leñosos (D)	4682
		Superficie en invernadero	37*
Barbecho	3546	Huertos familiares	111*
Otras tierras de Labor (B)	3546	Otras tierras de cultivo (E)	148*
Total tierras de labor (C=A+B)	12630	Total tierras de cultivo (C+D+E)	17480
		Prados y pastizales	10022
		Superficie forestal	18954
		Otras superficies ni agraria ni forestal	4593
		Superficie geográfica	51049

* Datos extraídos de la Encuesta sobre Superficies y Rendimientos de Cultivos (ESYRCE 2013), MAGRAMA

Fuente: Anuario de Estadística 2012, MAGRAMA. Elaboración Propia.

El tomate es la hortaliza más extendida en todo el mundo, la de mayor valor económico y una de las más producidas. Su demanda aumenta continuamente y con ella su cultivo, producción y comercio. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), se produjeron 152 millones de toneladas de tomates en todo el mundo en 2010, siendo España uno de los diez países mayores productores del mundo. En la Tabla 2 se muestran los principales productores de tomate del mundo en el año 2011 (FAO, 2012).

Tabla 2. Principales productores de tomate del mundo. Año 2011.

País	Producción (miles t/año)
China	48577
India	16826
EEUU	12625
Turquía	11003
Egipto	8105
Irán	6824
Italia	5950
Brasil	4417
España	3900
Uzbekistán	2585

Los 3.9 millones de toneladas en 2011 hacen del tomate la hortaliza más producida en España, representando este valor un 30% de la producción total de hortalizas. Por comunidades autónomas, los principales productores de tomate son Andalucía, Extremadura y Murcia, y en este ranking la Comunidad Valenciana ocupa un octavo lugar con una producción de 66000 toneladas en 2011 (MAGRAMA, 2012).

El aceite de oliva, al igual que el vino, tiene ciertas localizaciones geográficas en forma de franjas paralelas al ecuador terrestre marcadas por condiciones climáticas especiales que favorecen el cuidado y mantenimiento del olivo. Tan sólo un 2% de la producción mundial se realiza fuera del área del mediterráneo y España, Italia y Grecia acaparan el 70% de la producción mundial. Según el Consejo Oleícola Internacional (2013), se produjeron 3,3 millones de toneladas de aceite de oliva en todo el mundo en la campaña 2011/12, siendo España el principal país productor. En la Tabla 3 se muestran los principales productores de aceite de oliva del mundo en la campaña 2011/12 (COI, 2013).

Tabla 3. Principales productores de aceite de oliva del mundo. Campaña 2011/12.

País	Producción (miles t/año)
España	1615
Italia	399
Grecia	295
Siria	198
Turquía	191
Túnez	182
Marruecos	120
Portugal	76

En España el 94% de la producción del olivar en 2011 fue aceituna de almazara. Teniendo en cuenta que la producción total de aceituna fue 7.8 millones de toneladas, 7.3 millones de toneladas de aceituna de almazara fueron destinadas a la producción de aceite de oliva. Por comunidades autónomas, Andalucía es, con mucha diferencia con respecto al resto de comunidades, la mayor productora de aceite de oliva con 1.3 millones de toneladas/año. La Comunidad Valenciana ocupa el quinto puesto con una producción de 20000 toneladas/año (MAGRAMA, 2012).

5.2. RESIDUOS DE BIOMASA

El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que puede ser convertida en energía, o la proveniente de la agricultura (residuos de maíz, arroz), del aserradero (podas, ramas, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas residuales, basura orgánica). El término suele ser utilizado habitualmente en un contexto energético, es decir, se suele hablar de biomasa energética, o simplemente biomasa, para referirse a aquellos recursos biológicos de origen vegetal o animal de los cuales se puede obtener un combustible energético, ya sea de forma directa o indirecta.

La biomasa, como recurso energético, puede clasificarse en biomasa natural, residual y los cultivos energéticos.

- La biomasa natural es la que se produce en la naturaleza sin intervención humana, como por ejemplo, las podas naturales de los bosques.
- La biomasa residual es el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas (poda, rastrojos, etc.), silvícolas y ganaderas, así como residuos de la industria agroalimentaria (alpechines, bagazos, cáscaras, vinazas, etc.) y en la industria de transformación de la madera (aserraderos, fábricas de papel, muebles, etc.), así como residuos de depuradoras y el reciclado de aceites vegetales.
- Los cultivos energéticos son aquellos que están destinados a la producción de biocombustibles. Además de los cultivos existentes para la industria alimentaria (cereales y remolacha para producción de bioetanol y oleaginosas para producción de biodiésel), existen otros cultivos como los lignocelulósicos forestales y herbáceos.

La gran variedad de materiales diferentes en que se presenta la biomasa hace que algunos de ellos puedan emplearse como combustibles directamente y que otros requieran de una serie de tratamientos previos que precisan distintas tecnologías antes de su aprovechamiento. En la Figura 2 se muestra una clasificación de los procesos de extracción de energía de la biomasa (MAAPGC, 2010).

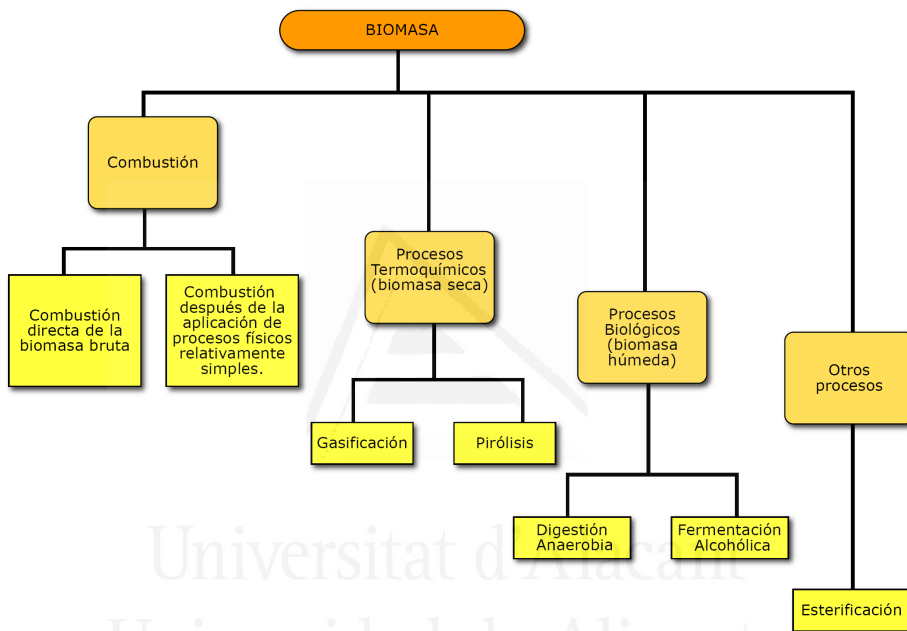


Figura 2. Clasificación de los procesos de extracción de energía de la biomasa.

El aprovechamiento inmediato de algunos de estos procesos es calor, normalmente empleado in situ o a distancias no muy grandes, para procesos químicos o calefacción, o para generar vapor para centrales eléctricas. En otros procesos el producto resultante es un combustible sólido, líquido o gaseoso.

En la actualidad, los países avanzados están analizando distintas estrategias para reducir su dependencia de los combustibles fósiles. Entre las alternativas

consideradas para satisfacer una parte de sus necesidades energéticas se encuentra la explotación de la biomasa.

Según los datos del Observatorio Europeo de Energías Renovables (EurObserv'ER, 2013) la producción de energía primaria a partir de biomasa sólida en el conjunto de la Unión Europea (UE) en el año 2012 fue de 82.3 Mtep, de las cuales un 83% se destinó a usos térmicos y el 17% a la producción de electricidad. Alemania y Francia, con 11.8 y 10.5 Mtep/año respectivamente, encabezan la producción, seguidas por Suecia y Finlandia con 9.4 y 7.9 Mtep/año respectivamente, que son considerados los auténticos líderes de acuerdo con su número de habitantes. Estos dos países escandinavos cubren más de la mitad de sus necesidades de calor con biomasa. España, dentro de la UE, es el sexto país productor de energía a partir de biomasa sólida con 4.8 Mtep/año.

5.2.1. Residuos agrícolas

Los residuos agrícolas se caracterizan por su estacionalidad y dispersión geográfica. Pueden ser clasificados en dos grupos: los residuos herbáceos (plantas verdes, pajas, cascarillas de cereales, tallos, etc.) y los residuos leñosos (restos de podas, ramas, etc.). Los residuos herbáceos que tienen valor energético, y que no se destinan a la alimentación de animales (uso más frecuente), pueden emplearse como combustibles. Actualmente, algunos de los residuos leñosos se suelen usar como combustibles en el sector doméstico y otros, simplemente, se queman para deshacerse de ellos.

Estos materiales presentan un contenido hídrico muy variable (según el desarrollo del cultivo en la época de recolección), elevado contenido en materia orgánica, fracción mineral variable en concentración total (según el órgano o fracción de que se trate) y relación C/N generalmente alta, aunque

con notables diferencias según la naturaleza y composición del residuo. La biodegradabilidad de estos materiales es función del contenido relativo en biomoléculas fácilmente degradables (azúcares solubles y de bajo peso molecular, hemicelulosa y celulosa) y en componentes de lenta degradación (ceras y ligninas).

No existen estimaciones globales para todo el territorio español sobre este flujo de residuos, pero se puede afirmar que se trata de unos volúmenes considerables, tal como lo dejan intuir algunos ratios publicados por cultivos como el tomate, el olivar, los cítricos y la viña, tan importantes en España. La Tabla 4 recoge los ratios de la generación de restos vegetales para determinados cultivos en España (MAGRAMA, 2012).

Tabla 4. Ratios de la generación de restos vegetales para determinados cultivos en España.

Cultivo	Ratios por hectárea, en peso
Olivar	2.5 a 3 t/año
Cítricos	2.8 a 6.5 t/año
Viña	3 t/año
Tomate	30 a 38.5 t/año
Otros cultivos hortícolas	25 a 29 t/año

Centrándonos en el tomate, la superficie dedicada a su cultivo en España en el año 2011 fue 51200 hectáreas (MAGRAMA, 2012), por lo que cogiendo los ratios de la generación de restos vegetales en el cultivo del tomate de la Tabla 4, los residuos vegetales derivados de su explotación se estiman en 1536 a 1971 miles de toneladas al año.

La mala gestión de este tipo de residuos supone un problema medioambiental, que origina un deterioro progresivo y acumulativo del

entorno. Entre las formas incorrectas de gestión destaca la quema incontrolada. En la quema al aire libre de cualquier material la combustión no es controlada, de forma que los contaminantes generados durante la combustión son emitidos directamente a la atmósfera (Estrellan y Lino, 2010).

En España siempre ha sido tradicional que los agricultores quemen los rastrojos procedentes de residuos de sus cosechas. La emisión de contaminantes en las quemas, además del riesgo de incendios que éstas provocan, es un tema que preocupa tanto a la sociedad como a las entidades públicas y asociaciones medioambientales.

En el caso particular del cultivo del tomate, después de las campañas de recogida de la cosecha, los rastrojos se acumulan y se queman en los campos de cultivo. Esta quema, debido a sus condiciones no ideales de combustión, produce hollín, materia particulada, monóxido de carbono, hidrocarburos ligeros, compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, incluyendo varios contaminantes bioacumulativos y tóxicos como las policlorodibenzo-p-dioxinas, policlorodibenzofuranos (PCDD/Fs) o los policlorobifenilos (PCBs) (Moltó y col., 2010).

Un plan de gestión de residuos orgánicos debe tener como objetivo convertir los residuos en recursos. Para ello se deben realizar acciones en tres ámbitos:

- 1) Reducción del residuo en origen
- 2) Aplicación de tratamientos con el fin de conseguir un nivel de calidad acorde con el destino final
- 3) Planificación y control del destino y uso del producto

Estos planes de gestión deben establecerse, siempre que sea posible, con la finalidad de obtener un producto de calidad que pueda ser aplicado al suelo

como enmienda o abono orgánico o que sea adecuado para la formulación de sustratos de cultivo (valorización agronómica). Cuando esta valorización no sea posible se planificará la viabilidad de su valorización energética (combustión/gasificación). Si ninguna de las anteriores alternativas resulta viable se procederá a programar su aislamiento final en vertederos controlados.

5.2.2. Aceites vegetales usados

El aceite vegetal usado o aceite de fritura es un residuo abundante y particularmente contaminante, catalogado como LER 20 01 25 (aceites y grasas comestibles en la Lista Europea de Residuos), que se genera en el ámbito de la hostelería, restauración, centros, instituciones y en el ámbito doméstico.

Anualmente se consumen en España unas 850000 toneladas de aceite vegetal. De acuerdo con los actuales hábitos culinarios y de consumo, se estima que pueden generarse unos 180 millones de litros anuales de aceite vegetal usado (RAVUSA, 2013). Se estima que dos tercios de este residuo acaba en las alcantarillas, de manera que ocasiona diversos perjuicios: atascos en tuberías, trabajo extra para las plantas de tratamiento de aguas residuales, contribuye a la reproducción de bacterias en las tuberías con el consiguiente aumento de plagas urbanas y a la generación de malos olores en las casas.

Si este residuo llega a los ríos, se forma una película superficial que afecta al intercambio de oxígeno y perjudica a los seres vivos del ecosistema. Según los expertos, un solo litro de aceite vegetal usado puede contaminar 1000 litros de agua por lo que el impacto asociado a verter este residuo por fregaderos, inodoros u otros elementos de la red de saneamiento pública, es

muy elevado teniendo en cuenta que cada consumidor genera al año unos cuatro litros de aceite vegetal usado.

Por todo lo comentado en párrafos anteriores, surge la necesidad de una gestión adecuada de estos residuos. El destino final de gran parte del aceite vegetal usado que se utilizaba hasta el año 2000, era la alimentación animal. Para evitar que se vuelvan a producir daños en la cadena alimentaria como la contaminación por dioxinas sufrida por los pollos belgas en el año 1999 o el mal de las vacas locas del año 2000, ha sido fundamental el cambio de legislación que se produjo a partir del año 2000, mediante el cual se prohibió que el destino de los residuos de mataderos y alimenticios, como son los aceites usados de cocina, fuese la alimentación animal.

Los aceites vegetales usados se deben entregar en los sistemas de recogida habilitados, ya sea en puntos limpios fijos o en contenedores específicos localizados en la vía pública para pequeños generadores de este residuo, o recogidas a demanda por parte de un gestor autorizado para grandes generadores.

Si se recoge en contenedores específicos, el aceite se puede aprovechar en la fabricación de jabones y productos de cosmética, como abono orgánico o lubricante o para la elaboración de velas, pinturas o barnices. También sirve para la producción de biocombustible, concretamente biodiésel.

Las crisis de los pollos belgas y de las vacas locas hicieron que se buscasen nuevas salidas para los aceites y nacieron, así, los primeros proyectos de biodiésel en España, produciéndose en 2006 la eclosión de las plantas de biodiésel.

El biodiésel es un carburante elaborado a partir de aceites vegetales (limpios o usados) o grasas animales mediante procesos industriales de

transesterificación, apto para sustituir parcial o totalmente el gasóleo en motores. Por ejemplo, B30, que significa 30% de biodiésel y 70% de diésel de petróleo, ha sido suficientemente testado y avalado por fabricantes de automóvil para su utilización y ha demostrado beneficios medioambientales significativos (Infinita Renovables, 2014).

La producción de biodiésel a partir de aceites usados comporta un ahorro de energía fósil del 21% en relación al uso de aceites crudos y un ahorro del 96% de energía fósil respecto a la producción del diésel (CIEMAT, 2006). Cada kilogramo de aceite usado recogido se puede transformar en 0.92-0.97 kilogramos de biodiésel.

En 2011 la disponibilidad de biodiésel en España fue 2130517 m³, de los cuales 775823 m³ fueron producidos en el interior de nuestras fronteras y 1354694 m³ fueron importados de Argentina e Indonesia, principalmente. El consumo ascendió a 1830810 m³ y el resto fue exportado. La producción de 2011 fue un 24.94% inferior a la correspondiente a 2010 y procedió de 44 plantas de producción con una capacidad instalada de más de 4.8 Mm³/año, 1 planta menos que en 2010. Sin embargo, de estas 44 plantas, sólo 31 estuvieron operativas durante 2011, funcionando de media al 25% de su capacidad total de producción (CNE, 2013).

El reparto porcentual de las materias primas empleadas para la fabricación de biodiésel en España se representa en la Figura 3. La materia prima mayoritaria fue la palma con un 44.81%, el aceite de fritura con un 24.96% y la soja con un 23.88%. La grasa animal (4.42%), la colza (1.13%) y el aceite de girasol (0.36%) se emplearon en menores proporciones (CNE, 2013).

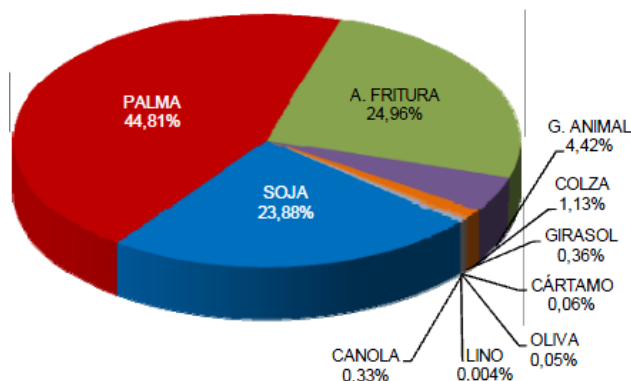


Figura 3. Tipos de materias primas utilizadas para la producción nacional de biodiésel en 2011.

A nivel europeo, los mayores consumidores de biodiésel en 2012 fueron Francia, Alemania y España con 2917787, 2779456 y 2180473 m³, respectivamente (EurObserv'ER, 2013). De la misma forma, la producción en 2011 la lideraron Alemania, Francia y España con cantidades que alcanzaron 2800000, 1559000 y 604000 toneladas, respectivamente (EBB, 2014).

5.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE RESIDUOS

5.3.1. Pirólisis

La pirólisis es un proceso que consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante. En el sentido más estricto, el proceso de pirólisis debe realizarse en ausencia de oxígeno aunque puede utilizarse en un sentido más amplio para describir los cambios provocados por la acción del calor incluso en presencia de oxígeno y antes de que éste intervenga.

Como productos de la pirólisis se obtienen gases (H₂, CH₄, C₂H₆, CO, CO₂, etc.), líquidos (alquitranes, aceites, H₂O, etc.) y un residuo carbonoso, cuyas

cantidades relativas dependen de las propiedades del residuo a tratar y de los parámetros de operación seleccionados.

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

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

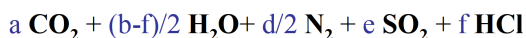
Cuando el proceso de descomposición térmica tiene lugar en condiciones de presión y temperatura mayores y lleva implícita una oxidación parcial de la materia por parte de aire o vapor de agua para producir fundamentalmente gas de síntesis (CO e H_2) se habla de gasificación. Este proceso es especialmente útil para el aprovechamiento energético de residuos orgánicos carbonosos como la biomasa, debido a que la utilización posterior como combustible de la mezcla gaseosa resultante de la gasificación es más eficaz que una combustión directa del residuo sólido carbonoso. En el rendimiento y selectividad de los productos de la gasificación intervienen los mismos parámetros que en pirólisis, junto con otros tales como la relación entre el aire o vapor de agua utilizado con respecto al caudal de alimento. El efecto de los distintos parámetros que influyen en la gasificación de biomasa ha sido estudiado por diversos autores (García y col., 1999).

5.3.2. Combustión

La combustión es un proceso exotérmico en el que un material reacciona con oxígeno a altas temperaturas. Durante la reacción se libera energía química del combustible en forma de calor. Es habitual emplear el término 'incineración' para referirse a la combustión de residuos, aunque normalmente se habla de 'combustión' si el fin principal es la obtención de energía y de 'incineración' si lo que se pretende fundamentalmente es la destrucción del residuo orgánico. La tendencia actual es que todas las instalaciones de incineración de residuos estén diseñadas para la recuperación de la energía liberada en la combustión del residuo, y así, un nuevo término creado para referirse a la incineración de residuos es el de 'valorización energética'.

La combustión, al igual que la pirólisis, es un proceso muy complejo con multitud de etapas y reacciones químicas. La presencia de oxígeno marca la diferencia entre la pirólisis y la combustión, por lo que, además de las variables comentadas para la pirólisis, el valor de la concentración de oxígeno es otra variable fundamental en la combustión. El oxígeno puede reaccionar en dos zonas: si se generan grandes cantidades de volátiles se produce la combustión de los gases de pirólisis que al quemarse forman el hollín incandescente (llama); por otro lado, si el oxígeno alcanza la zona del sólido, bien porque no se generen muchos volátiles o porque hay un exceso de oxígeno, se produce la combustión del sólido (brasa).

Teóricamente, la reacción general de combustión entre un residuo que contenga C, H, O, N, S y Cl y el oxígeno estequiométrico se puede representar por el siguiente esquema:



En la práctica, la combustión nunca va a ser completa al cien por cien, y se pueden generar otros compuestos, como por ejemplo monóxido de carbono, resultado de la combustión incompleta. En el apartado 5.4 se hará referencia a este aspecto. Por otro lado, cabe destacar que en el proceso de combustión, el cloro del residuo forma inicialmente cloruro de hidrógeno, aunque en presencia de un exceso de oxígeno se establecerá un equilibrio entre aquel compuesto y el Cl_2 gas. En cuanto al nitrógeno del residuo, en principio el compuesto mayoritario que se forma es N_2 gas, pero también pueden formarse óxidos de nitrógeno a altas temperaturas ($T > 1100^\circ C$). La composición volumétrica típica del gas de salida de la cámara de combustión en una instalación de incineración de residuos urbanos puede ser la siguiente: O_2 (6-15%), H_2O (8-20%), CO_2 (5-10%), CO (100-200 ppm), HCl (10-1500 ppm), Cl_2 (5-50 ppm) (Font y col., 2007).

5.4. CONTAMINANTES DERIVADOS DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

Los procesos de tratamiento térmico de residuos presentan una serie de ventajas respecto a otros métodos, como son la reducción de los residuos, el aprovechamiento del poder calorífico del residuo y el reemplazo de combustibles fósiles para la generación de energía. Sin embargo, la incineración de residuos produce contaminantes que pueden causar más daño al medio ambiente que otras formas de tratamiento de residuos. Los contaminantes derivados de los procesos de combustión se pueden dividir en tres grandes grupos:

1. Residuos sólidos o cenizas
2. Residuos acuosos
3. Emisiones a la atmósfera

Los residuos sólidos o cenizas se pueden clasificar en dos grupos, dependiendo de su origen: cenizas de fondo o escoria y cenizas volantes. Las primeras son las de mayor volumen y contienen contaminantes inorgánicos de baja volatilidad presentes en el residuo original. Las cenizas volantes, además de las partículas inorgánicas, pueden contener metales pesados volátiles y alguno de sus compuestos, PACs (compuestos aromáticos policíclicos) y PCDD/Fs (dioxinas y furanos) en cantidades importantes.

Los residuos acuosos tienen su principal origen en los sistemas de limpieza de los gases de salida, por lo que los contaminantes que aparecen son los mismos que los presentes en los gases de combustión.

Las emisiones a la atmósfera son la fuente de contaminación más importante de las instalaciones de combustión. Los contaminantes emitidos a la atmósfera se pueden clasificar del siguiente modo:

- Partículas sólidas
- Gases ácidos
- Metales pesados y sus compuestos
- Productos de combustión incompleta

Las partículas sólidas (cenizas volantes, hollín, etc.) pueden afectar al medio ambiente aumentando el efecto invernadero o dificultando la fotosíntesis. En cuanto a los efectos tóxicos sobre la salud, la distribución de tamaño de partícula es determinante. Estas partículas al ser respiradas quedan

depositadas bien en la parte exterior del sistema respiratorio, o bien pueden introducirse en la parte más interna del sistema respiratorio produciendo enfermedades respiratorias.

Los gases ácidos son productos de combustión completa y son consecuencia de la presencia de cloro, flúor, azufre y nitrógeno en los residuos y en los combustibles empleados. La formación de estos gases ácidos tiene un efecto negativo sobre la atmósfera y sobre los seres vivos ya que son los responsables del denominado “smog” y de la lluvia ácida.

Los metales pesados se encuentran presentes en un gran número de residuos. Muchos de ellos y sus compuestos pueden evaporarse a las temperaturas a las que trabajan los hornos de combustión, emitiéndose a la atmósfera en forma de aerosoles o micropartículas. Se les atribuyen efectos de contaminación ambiental, toxicidad y ecotoxicidad.

Los productos de combustión incompleta se pueden dividir en *macrocontaminantes* y *microcontaminantes*, según la concentración a la que se encuentren en los gases. Dentro del primer grupo se encuentran el monóxido de carbono y el hollín. El monóxido de carbono es el producto que aparece en mayor proporción, y como tal es un indicador de la eficacia de la combustión. El hollín es un producto final resultado de las reacciones pirolíticas que sufre la materia carbonosa y que puede adsorber sobre su superficie a otros compuestos.

Los microcontaminantes orgánicos tienen una gran importancia medioambiental debido a su elevada toxicidad. Estos compuestos pueden formar parte del residuo que se incinera y haber escapado a la combustión, o pueden haberse generado como resultado de los procesos térmicos en el interior del horno. En general, la primera vía se considera despreciable frente

a la segunda ya que a las temperaturas normales de la combustión se produce la degradación de la mayoría de los compuestos. Los microcontaminantes se pueden clasificar en:

- Compuestos formados en la zona de altas temperaturas (650-1200°C), como consecuencia de reacciones de pirosíntesis y de craqueo.
- Compuestos formados en la zona de bajas temperaturas (200-500°C), como consecuencia muchas veces de reacciones catalizadas por las partículas sólidas presentes en el gas.

Del primer grupo cabe destacar los PACs con dos o más anillos de benceno, formados como consecuencia de reacciones de craqueo y pirosíntesis de los compuestos orgánicos pesados. Si los PACs están formados únicamente por hidrógeno y carbono se les denomina PAHs (hidrocarburos aromáticos policíclicos); si contienen azufre se denominan PASCs y si contienen nitrógeno, PANCs.

De los PACs, los compuestos más estudiados son los PAHs. Éstos son un grupo de compuestos muy numerosos, de carácter lipofílico, sólidos a temperatura ambiente y que se forman como resultado de una combustión incompleta en procesos tanto naturales como antropogénicos. En lo que respecta al control de emisiones, los más importantes son los 16 PAHs que se muestran en la Tabla 5, considerados como tóxicos prioritarios según la Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos (US EPA, 1998). Esta agencia considera a siete de ellos como “probablemente cancerígenos” para humanos y aparecen en la tabla señalados con un asterisco.

Tabla 5. Compuestos incluidos en la lista de contaminantes prioritarios por la US EPA.

Acenafteno	Benzo(a)pireno*	Criseno*	Fluoreno
Acenaftileno	Benzo(b)fluoranteno*	Dibenzo(a,h)antraceno*	Indeno(1,2,3-cd)pireno*
Antraceno	Benzo(k)fluoranteno*	Fenantreno	Naftaleno
Benzo(a)antraceno*	Benzo(g,h,i)perileno	Fluoranteno	Pireno

De entre los compuestos minoritarios generados en la zona de bajas temperaturas, cabe citar a los compuestos aromáticos clorados como los policlorobencenos (CBs), policlorofenoles (CPs), policlorobifenilos (PCBs), policloronaftalenos (PCNs), policlorodibenzo-*p*-dioxinas (PCDDs) y policlorodibenzofuranos (PCDFs). De todos ellos, las PCDDs y los PCDFs representan el grupo de compuestos de mayor interés debido a su gran toxicidad y problemática medioambiental. Por esto y porque el análisis de PCDD/Fs constituye una parte fundamental en el desarrollo de esta tesis, se dedica un apartado especial, apartado 5.4.1., para describir los aspectos más relevantes de estos contaminantes.

Por su parte, los PCBs son un grupo de 209 compuestos de los cuales 12, por su configuración espacial plana, presentan propiedades de toxicidad parecidas a las de las dioxinas y furanos. Estos 12 PCBs coplanares se denominan “PCBs similares a dioxinas” y se dividen en: PCBs *no-orto* y PCBs *mono-orto*. Los PCBs *no-orto* son los más tóxicos y no tienen átomos de cloro en las posiciones *orto*- (2,2',6,6'), tienen átomos de cloro en las dos posiciones *para*- (4,4') y al menos un átomo de cloro en una posición *meta*- (3,3',5,5'). Los PCBs *mono-orto* son derivados de los PCBs *no-orto* con un átomo de cloro en una posición *orto*- (2 o 2').

La estructura general de los PCBs se muestra en la Figura 4.

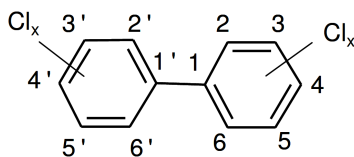


Figura 4. Estructura general de los PCBs.

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

A diferencia de las dioxinas, los PCBs son productos químicos producidos intencionadamente, que se han fabricado durante décadas para su utilización como fluidos dieléctricos en transformadores, o como componentes de plaguicidas, pinturas o aislantes. Sin embargo, en 1985 se prohibió su uso y comercialización, y en la Unión Europea se estableció en el año 1996 que todos los equipos que contuvieran PCBs debían ser descontaminados o eliminados antes del año 2010.

5.4.1. Características generales de las PCDD/Fs

Las PCDDs y los PCDFs, o simplemente dioxinas, son dos grupos de compuestos aromáticos policlorados de estructura y propiedades semejantes que constituyen un total de 210 compuestos. Su estructura básica consiste en dos anillos bencénicos unidos entre sí mediante dos átomos de oxígeno (PCDDs) o mediante un átomo de oxígeno y un enlace C-C (PCDFs).

En cada molécula, cada uno de los carbonos de los ciclos puede sustituir un átomo de hidrógeno por un átomo de cloro, pudiéndose presentar distintos grados de cloración al poderse unir desde 1 a 8 átomos de cloro en cada molécula. Según el número de átomos de cloro se tendrán distintos congéneres: monoclorados, diclorados, triclorados, etc. Además, para un

mismo grado de cloración, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono dando lugar a un buen número de isómeros. El número total de congéneres de PCDDs es de 75 y el de PCDFs es de 135. En la Figura 5 se muestra la estructura general de las dioxinas y los furanos.

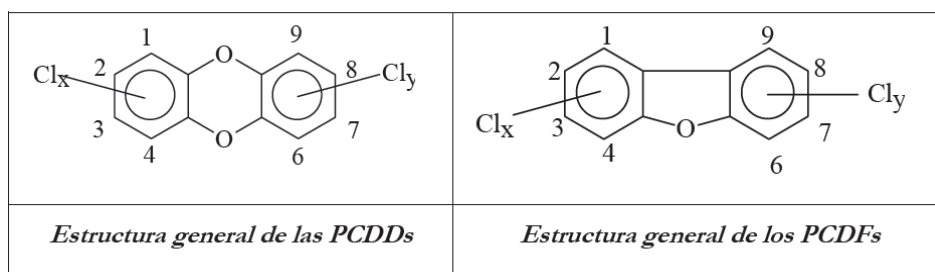


Figura 5. Estructura general de las PCDD/Fs.

La similitud estructural entre las PCDDs y PCDFs hace que presenten propiedades físico-químicas similares. Ambos tipos de compuestos son sólidos cristalinos de color blanco con puntos de fusión y ebullición muy elevados, con una alta estabilidad térmica y química y sólo descomponen a temperaturas superiores a 750°C. Tienen un marcado carácter lipofílico, lo que les convierte en contaminantes altamente persistentes y bioacumulables en tejidos grasos.

Las dioxinas son productos con un marcado carácter antropogénico, que aparecen siempre como subproductos no deseados en determinadas actividades industriales (blanqueo de pasta de papel con cloro, plantas metalúrgicas, etc.) y en procesos de combustión. No tienen ninguna aplicación industrial por lo que nunca se han comercializado ni fabricado a escala industrial.

Los mecanismos mediante los cuales las dioxinas se forman y posteriormente se emiten en los procesos de combustión han sido y siguen siendo objeto de un gran número de investigaciones (Stanmore, 2004). Amorós y col. (2002)

demonstraron que la cantidad de dioxinas que entran en un proceso de combustión no influye en la cantidad que se emite, sino que en los casos estudiados la emisión se mantiene prácticamente constante, independientemente de la entrada. En los siguientes párrafos, se va a dar una breve descripción de las tres vías principales de formación y/o emisión de PCDD/Fs en procesos de combustión.

En la primera vía, la emisión de dioxinas se atribuye a que se encuentran presentes en el material orgánico del combustible como contaminantes y salen sin haber sido destruidas. Esta emisión suele ser pequeña ya que estos compuestos se descomponen a temperaturas superiores a 750°C.

En la segunda vía se plantea la posibilidad de que se formen por ruptura térmica y reordenación de compuestos precursores (hidrocarburos aromáticos clorados). Se puede pensar que la reacción general que tiene lugar es una interacción entre compuestos aromáticos con estructura fenólica (fenol, fenoles clorados) y alguna especie química que pueda actuar como donante de cloro (HCl, PVC). Hay que diferenciar entre las que se forman en la fase homogénea, entre 500 y 800°C, (Sidhu y col., 1995) y las que se forman en fase heterogénea en presencia de catalizadores como el CuCl₂, entre 200 y 400°C (Taylor y col., 2000).

La tercera vía consiste en la formación de dioxinas por síntesis de-novo a partir de compuestos que químicamente no están relacionados con la estructura de las dibenzodioxinas y de los dibenzofuranos (Stieglitz y col., 1989). Este mecanismo de formación de contaminantes se genera cuando los gases se están enfriando en la zona de postcombustión, donde se alcanzan temperaturas que están dentro del rango de formación favorable de dioxinas, entre 250 y 450°C. Se ha observado que las cenizas volantes son un medio muy favorable y actúan como catalizadores para la síntesis de-novo a

partir del carbón residual y el cloro inorgánico que contienen (Conesa y col., 2002).

La síntesis de-novo se puede dividir en tres etapas (Amorós y col., 2002):

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

El grado de toxicidad de las dioxinas depende del número de átomos de cloro que tiene la molécula y de la posición en que están situados. Se ha demostrado que los congéneres tóxicos son aquellos que tienen ocupadas las posiciones 2, 3, 7 y 8, por lo que de los 210 congéneres solo 17 se consideran tóxicos (7 PCDDs y 10 PCDFs). De todas ellas, la 2,3,7,8-TCDD es la dioxina más tóxica de todas y ha sido catalogada por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) como cancerígena para el ser humano (WHO, 2000).

La toxicidad de las dioxinas se debe a que actúan en el organismo con un mecanismo similar al de las hormonas pero sin el control que el organismo establece sobre ellas, por lo que su acción provoca enfermedades

relacionadas con una excesiva producción o un déficit de producción de hormonas. Esta toxicidad se manifiesta, dependiendo de la dosis y del tiempo de exposición, en forma de alteraciones en el cuerpo que van desde la anorexia hasta la carcinogénesis. El cloracné es el efecto observado más fácilmente en humanos expuestos a dioxinas. El envenenamiento por dioxinas del expresidente de Ucrania, Viktor Yushchenko, en noviembre de 2004, se manifestó mediante la aparición de esta enfermedad.

Para facilitar la comparación de la toxicidad de distintas muestras que contienen congéneres tóxicos de PCDD/Fs y PCBs, las concentraciones o cantidades en que éstos se encuentran se expresan como “Equivalentes Tóxicos” (TEQs). Esta conversión se basa en asumir que todos los congéneres muestran similares efectos cualitativos pero con intensidades diferentes y que no hay efectos sinérgicos ni antagonistas, aunque sí aditivos. La distinta actividad se expresa con los “Factores de Equivalencia Tóxica” (TEF), que indican la relación entre la toxicidad del congénere implicado frente a la del compuesto más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD, a la que se le asigna un valor TEF igual a 1. La multiplicación de la concentración o cantidad de cada congénere de la muestra por su valor TEF da el valor TEQ (cantidad de equivalente tóxico) que equivale a la cantidad de 2,3,7,8-TCDD que produciría los mismos efectos tóxicos que el compuesto que se está analizando. La toxicidad equivalente total de la muestra (TEQ total) se calcula como la suma de todos los TEQs de los congéneres tóxicos presentes.

Existen dos listas de TEF comúnmente aceptadas: los I-TEF o factores de equivalencia tóxica internacionales y los WHO-TEF propuestos por la Organización Mundial de la Salud. Para los PCBs similares a dioxinas sólo se han establecido los factores WHO-TEF. En la Tabla 6 y Tabla 7 se muestran los valores de estos factores para las PCDD/Fs y los PCBs.

Tabla 6. Factores de equivalencia tóxicos para los 17 congéneres 2,3,7,8-PCDD/Fs.

Compuesto	I-TEF (1999)	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
2378-TCDF	0.1	0.1	0.1
12378-PeCDF	0.05	0.05	0.03
23478-PeCDF	0.5	0.5	0.3
123478-HxCDF	0.1	0.1	0.1
123678-HxCDF	0.1	0.1	0.1
234678-HxCDF	0.1	0.1	0.1
123789-HxCDF	0.1	0.1	0.1
1234678-HpCDF	0.01	0.01	0.01
1234789-HpCDF	0.01	0.01	0.01
OCDF	0.001	0.0001	0.0003
2378-TCDD	1	1	1
12378-PeCDD	0.5	1	1
123478-HxCDD	0.1	0.1	0.1
123678-HxCDD	0.1	0.1	0.1
123789-HxCDD	0.1	0.1	0.1
1234678-HpCDD	0.01	0.01	0.01
OCDD	0.001	0.0001	0.0003

Tabla 7. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas.

Nomenclatura IUPAC	Compuesto	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
PCBs no-orto			
PCB-81	3,4,4',5-Tetraclorobifenilo	0.0001	0.0003
PCB-77	3,3',4,4'-Tetraclorobifenilo	0.0001	0.0001
PCB-126	3,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.1	0.1
PCB-169	3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	0.01	0.03
PCBs mono-orto			
PCB-105	2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-114	2,3,4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0005	0.00003

Tabla 7. Factores de equivalencia tóxicos para los 12 PCBs similares a dioxinas.
(Cont.)

Nomenclatura IUPAC	Compuesto	WHO-TEF (1998)	WHO-TEF (2005)
PCB-118	2,3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-123	2',3',4,4',5-Pentaclorobifenilo	0.0001	0.00003
PCB-156	2,3,3',4,4',5-Hexaclorobifenilo	0.0005	0.00003
PCB-157	2,3,3',4,4',5'-Hexaclorobifenilo	0.0005	0.00003
PCB-167	2,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenilo	0.00001	0.00003
PCB-189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptaclorobifenilo	0.0001	0.00003

5.5. CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS Y DE LA COMBUSTIÓN DE MATERIALES

El análisis térmico comprende el estudio de la evolución de las propiedades de una muestra o compuesto cuando es sometido a un calentamiento con un programa de temperaturas controlado. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización. En general estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura, el tiempo y una atmósfera determinada. Si la propiedad que se registra es la variación de masa de la muestra con la temperatura o con el tiempo, el análisis se denomina termogravimétrico.

5.5.1. Análisis termogravimétrico

Una característica fundamental de la termogravimetría es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, desorción, absorción, etc., mientras que no permite estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase.

El análisis termogravimétrico (TG, si se mide la masa, y DTG, si se mide su diferencia con respecto al tiempo o a la temperatura) ha sido ampliamente utilizado para determinar el comportamiento de descomposición térmica de materiales tanto en una atmósfera inerte de nitrógeno, argón o helio como bajo condiciones reactivas utilizando aire (O_2), CO_2 o H_2O . Este tipo de análisis se realiza en termobalanzas, las cuales registran de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento tras un periodo inicial de calentamiento rápido. Es posible realizar también experimentos dinámicos+isotermos, en los que la temperatura va aumentando hasta un valor de consigna y, a partir de ese momento, se mantiene constante.

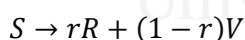
La correcta interpretación de los datos experimentales obtenidos mediante TG puede proporcionar información acerca de la composición del material y la cinética de la descomposición térmica (número de procesos que tienen lugar, parámetros cinéticos correspondientes, etc.) tanto en condiciones oxidativas como en pirolíticas. Todo ello es aplicable en el diseño de reactores de pirólisis o combustión de materiales para la generación de compuestos químicos o el aprovechamiento energético, respectivamente (Conesa, 2000).

5.5.2. Determinación de los parámetros cinéticos

Como se ha comentado anteriormente, una correcta interpretación de los datos experimentales obtenidos mediante TG puede proporcionar información acerca de la cinética de la descomposición térmica de un material.

En la pirólisis de materiales orgánicos están implicadas multitud de reacciones químicas. Una forma de estudiar la cinética de la descomposición térmica es plantear modelos pseudomecanísticos. En ellos, los productos de pirólisis se dividen en sólidos (residuo no volátil con un alto contenido en carbón), alquitranes (mezclas de un gran número de compuestos de elevado peso molecular que son volátiles a la temperatura de pirólisis pero condensan a temperatura ambiente) y gases (productos de bajo peso molecular volátiles a temperatura ambiente). Debido a que en una termobalanza no es posible distinguir entre las fracciones correspondientes a gases y alquitranes, éstas se agrupan en una sola fracción, y así, en los modelos propuestos se considera que intervienen únicamente sólidos y volátiles. Por otra parte, las reacciones planteadas engloban un conjunto de varias reacciones simples, y los parámetros cinéticos que se obtienen son, por lo tanto, representativos de cada reacción global (Aracil, 2008).

Cada pseudomecanismo de reacción consiste en una reacción genérica del tipo:



en la cual el sólido inicial S se descompone generando un residuo sólido R y unos volátiles V (gases+volátiles). El parámetro r representa el coeficiente de rendimiento del residuo (kg de R formado/kg de S reaccionado), y por tanto el rendimiento en volátiles es $(1-r)$ (kg de V formado/kg de S reaccionado).

Si bien existen otros métodos a los que no se hace referencia aquí, una forma de expresar la ley cinética de descomposición del compuesto S es considerar una cinética de orden n :

$$\frac{dw_S}{dt} = -kw_S^n \quad (1)$$

donde w_S es la fracción másica no reaccionada a un tiempo t , k es la constante cinética y n el orden de reacción.

Debido a que en una termobalanza no es posible distinguir el residuo sólido formado de la fracción no reaccionada, por lo general se plantea la ecuación cinética en términos de la fracción másica total w , es decir:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw_S}{dt} + \frac{dw_R}{dt} = -kw_S^n + krw_S^n = -k(1-r)w_S^n \quad (2)$$

donde w_R es la fracción másica del sólido formado. Considerando, además, las dos relaciones siguientes:

$$w = w_S + w_R = w_S + (1 - w_S)r \quad (3)$$

$$w_\infty = w_{S,\infty} + w_{R,\infty} = 0 + r = r \quad (4)$$

La ecuación 2 queda de la forma:

$$\frac{dw}{dt} = -k(1 - w_\infty) \left(\frac{w - w_\infty}{1 - w_\infty} \right)^n = -k'(w - w_\infty)^n \quad (5)$$

En ocasiones resulta útil expresar la ecuación cinética en función del parámetro α , que se define como el factor de conversión de la reacción, es decir:

$$\alpha = 1 - w_S = \frac{1 - w}{1 - w_\infty} = \frac{v}{v_\infty} \quad (6)$$

donde ν es la fracción másica de volátiles formados y ν_{∞} corresponde a dicha fracción a tiempo infinito. De este modo, la ecuación 2 se convierte en:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (7)$$

Las constantes cinéticas que aparecen en las reacciones planteadas dependen de la temperatura T según la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (8)$$

donde E es la energía de activación aparente y k_0 el factor preexponencial o factor de frecuencia.

Los esquemas de reacciones planteados para el proceso a estudiar pueden ser muy diversos (reacciones en paralelo, en serie, competitivas, etc.), y se proponen a la vista de la forma de las curvas termogravimétricas y de la información proporcionada por el análisis de los productos generados (mediante TG acoplado a espectrometría de masas (TG-MS) o a infrarrojos (TG-IR), por ejemplo). En función de ello, las leyes cinéticas de descomposición varían, y pueden ser más o menos complejas.

Una vez planteado el modelo de reacciones y las ecuaciones cinéticas correspondientes, el siguiente paso es resolver estas ecuaciones diferenciales, y para ello los métodos numéricos de integración (Runge-Kutta, Euler, etc.) son muy útiles. En estos métodos se integran numéricamente las ecuaciones para unos valores supuestos de los parámetros cinéticos, tras lo cual se comparan las curvas calculadas con las experimentales por medio de una función objetivo y ésta se optimiza utilizando algún método de optimización. La determinación de los parámetros cinéticos consiste en encontrar aquellos valores con los cuales las curvas de termogravimetría

teóricas generadas y las experimentales sean lo más parecidas posible, es decir, se trata de obtener los parámetros que mejor simulen el comportamiento experimental observado utilizando las reacciones supuestas.

5.6. MOTORES DIÉSEL

El motor diésel es un motor térmico de combustión interna en el cual el encendido del combustible se logra por la temperatura elevada que produce la compresión del aire en el interior del cilindro, según el principio del ciclo del diésel.

Rudolf Diesel desarrolló la idea del motor diésel y obtuvo la patente alemana en 1892. Su objetivo era crear un motor con alta eficiencia, ya que los motores a gasolina, los cuales fueron inventados en 1876, no eran muy eficientes en esa época. Diesel ideó un motor de cuatro tiempos y elevada compresión, capaz de funcionar con diversos tipos de combustibles pesados. En 1898 presentó en Múnich su primer motor práctico, un cuatro tiempos monocilíndrico refrigerado por agua.

Los primeros motores diésel estaban destinados a las grandes instalaciones industriales bien para mover la maquinaria o para producir electricidad. Eran motores pesados y ruidosos, pero eficientes. Unos años más tarde comenzaron los ensayos para utilizar el motor diésel en el transporte. En 1903, el petrolero ruso *Vandal* fue el primer barco propulsado por un motor diésel y, hacia 1912, este sistema se había popularizado.

En 1919 la empresa MAN trabajó para desarrollar un motor diésel para un camión. Los trabajos culminaron en 1924 al instalar el primer motor diésel de inyección directa en un camión. El motor desarrollaba 45 cv a 100 rpm. En

1923 las empresas de Karl Friedrich Benz y Gottlieb Wilhelm Daimler colaboraron para desarrollar un motor diésel de 40 cv a 1000 rpm que se instaló en el modelo denominado “Benz Diesel Lastkraftwagen 5K3”. En el motor de Daimler-Benz, a diferencia del fabricado por MAN, la mezcla de aire y gasoil no se inyectaba directamente en el cilindro, sino en una precámara.

En 1926, la casa Benz y Cía. se fusionó con la Daimler Motoren Gesellschaft de Gottlieb Daimler, formando la Daimler-Benz, la firma productora de los automóviles Mercedes-Benz. El primer turismo en serie con motor diésel del mercado aparece en 1934. Se trataba del Mercedes 260D, fabricado por Mercedes-Benz.

Durante años, los motores diésel tuvieron aplicaciones limitadas a causa de dificultades prácticas. Su potencia, además, era muy inferior a la de los motores de gasolina de cilindrada similar. Solo la llegada de nuevas tecnologías, como el turbocompresor o la inyección directa, permitió que se popularizasen entre los automovilistas, hasta el punto de que, en el año 2000, en algunos mercados europeos, los turismos diésel igualaron y superaron en ventas a los de gasolina. Sin embargo, en países como Estados Unidos continuaron siendo poco menos que anecdóticos.

Desde la década de los noventa el sector transporte en la Unión Europea ha sido testigo de la dieselización de su parque de vehículos. En concreto, a principios de los años noventa el porcentaje medio de matriculaciones de vehículos diésel en la UE era del 13,02% del total, mientras que en 2012 esta cifra alcanzó el 35,6% (ACEA, 2013), y sin embargo, la dieselización del parque de vehículos español alcanzó niveles superiores al 60% (MAGRAMA, 2013). Por otro lado, en países como Japón los vehículos dotados con motores diésel son muy impopulares y sus ventas no llegan ni al 1% de los turismos.

5.6.1. Emisiones de un vehículo diésel

Desde el punto de vista de emisión de contaminantes, los vehículos diésel son una fuente importante de óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas. Las emisiones de este tipo de vehículos también contienen otros tipos de contaminantes tales como PAHs, nitro-PAHs, distintos hidrocarburos volátiles (benceno, tolueno, etc.), compuestos oxigenados (formaldehído, acetaldehído, etc.) y PCDD/Fs.

Se han llevado a cabo gran cantidad de estudios sobre las fuentes, toxicidad y mecanismos de formación de las dioxinas y los furanos (Kim y col., 2003). La incineración de residuos urbanos y las distintas actividades industriales que conllevan procesos de combustión son dos fuentes importantes de emisiones de PCDD/Fs. En los últimos años, las emisiones de los vehículos han sido sometidas a análisis debido a la evidencia de que estos compuestos pudieran formarse en los motores de combustión interna como consecuencia de la combustión incompleta y la presencia de cloro en el combustible o en los aditivos (Chang y col., 2004).

La no existencia de un método estándar para el muestreo de las PCDD/Fs en las emisiones de los vehículos, ha llevado a distintos investigadores a desarrollar e implementar varias aproximaciones para recoger y analizar dichas emisiones. Las dos formas más extendidas para realizar estos muestreos son, por un lado, experimentos con dinamómetro en un banco de pruebas (estudios de las emisiones del tubo de escape) y, por otro, medidas del ambiente en los túneles (Kim y col., 2003).

Ryan y Gullett (2000) llevaron a cabo el primer programa conocido para caracterizar las emisiones de PCDD/Fs de un vehículo diésel de uso industrial con el que realizaban el muestreo directo en carretera. Esta técnica permite

obtener una medida más representativa reduciendo la incertidumbre de las caracterizaciones obtenidas en los muestreos realizados con dinamómetro y en túnel.

Sin embargo, los datos encontrados en bibliografía sobre emisiones de PCDD/Fs procedentes de vehículos difieren entre sí considerablemente debido a las diferentes condiciones de los experimentos y a la dificultad de reproducir los muestreos (Kim y col., 2003).

5.6.2. Empleo de biocombustibles

El uso de los biocombustibles está considerado como la solución para paliar las elevadas emisiones de CO₂ que provoca el sector del transporte y la sustitución de los carburantes de origen fósil. Los biocombustibles son, hasta el momento, la alternativa a los derivados del petróleo.

La producción de biocombustibles a nivel mundial ha crecido exponencialmente en los últimos años. Su desarrollo se ha visto favorecido por la subida del precio del petróleo y las políticas de subvención pública adoptadas por los distintos países para cumplir con las exigencias del Protocolo de Kioto. El continente americano concentra más del 95% de la producción mundial de bioetanol, mientras que la producción de biodiésel procede principalmente de la Unión Europea.

Los expertos sostienen que en los próximos años el sector de los biocombustibles seguirá expandiéndose pero a un ritmo diferente. Las previsiones indican que el mercado mundial de bioetanol se duplicará y el de biodiésel crecerá considerablemente en Europa.

La UE se ha impuesto el objetivo de fomentar el uso de los biocombustibles en los transportes por carretera durante la década 2011-2020 para reducir de

forma efectiva la emisión de gases de efecto invernadero en este sector. La Directiva 2009/28/CE establece que a finales de 2020 el 10% de la energía consumida en el sector de los transportes debe proceder de fuentes renovables, en todos y cada uno de los estados miembros.

El incremento del consumo de biocombustibles en la UE ha sido espectacular desde el año 2005 al 2010. Sin embargo, en 2011 se inició una tendencia de ralentización de este crecimiento. La Figura 6 muestra la evolución del consumo de biocombustibles utilizados en transporte por carretera en la UE.

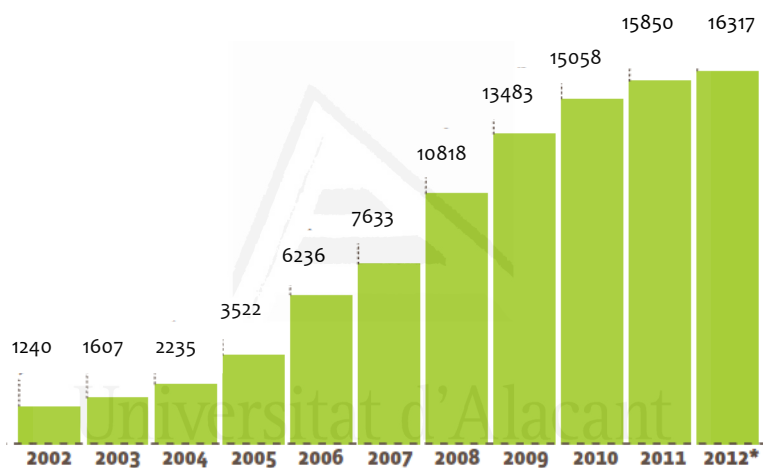


Figura 6. Consumo de biocombustibles utilizados en transporte por carretera en la UE. Miles de toneladas.

En la UE el consumo de biodiésel supone el 79.1% de los biocombustibles y el del bioetanol representa el 19.9%, mientras que el del resto de biocombustibles representa tan sólo el 1.0% (EurObserv'ER, 2013).

Numerosos estudios independientes muestran que el comportamiento del biodiésel en los motores es similar al del diésel e incluso mejora alguna de sus características como el mayor poder lubricante, además de ser más

beneficioso para el medio ambiente. Por otro lado, el biodiésel es un producto totalmente biodegradable que se reintegra de modo natural con el medioambiente y no contamina los suelos ni las aguas.

Según Infinitas Renovables (2014) todos los coches diésel fabricados desde el año 1996 pueden usar biodiésel en forma pura o mezclado con diésel fósil en cualquier proporción sin tener que realizar modificación alguna en el motor. La mezcla B30 (30% de biodiésel y 70% de diésel), ha sido suficientemente testada y avalada por fabricantes de automóvil para su utilización. Actualmente existen en España cerca de 300 gasolineras donde puede encontrarse biodiésel en formatos de mezcla con diésel fósil que varían según el fabricante desde el 5% hasta el 15% (Infinita Renovables, 2014).

En España las ventas anuales de biodiésel en 2011 ascendieron a 1830810 m³ (77.35% del total de los biocarburantes comercializados en 2011). La práctica totalidad se comercializó mezclado con carburante fósil (98.29%). De estas mezclas, un 98.34% no requirió ser comercializado con etiquetado específico y del 1.66% restante que se comercializó con etiquetado específico, tan sólo un 0.05% contenía más de un 30% de biodiésel (CNE, 2013).

En cuanto a la participación, en términos volumétricos, de los biocarburantes en el total de los carburantes de automoción, el biodiésel representó un 6.85% del total del carburante diésel comercializado en España en 2011, mientras que el bioetanol alcanzó el 6.34% de las gasolineras de automoción (CNE, 2013).

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

“El camino del progreso no es ni rápido ni fácil”

Marie Curie

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se van a describir las características de los materiales empleados en cada uno de los estudios realizados así como los equipos y las instalaciones en las que se han llevado a cabo los experimentos y los muestreos, y los compuestos objeto de análisis en cada uno de ellos. Además, se hace una descripción tanto de los experimentos y los muestreos como de los métodos analíticos utilizados para determinar los distintos tipos de compuestos.

6.1. MATERIALES EMPLEADOS

Los materiales utilizados durante el desarrollo de esta investigación se pueden englobar en dos grupos. Por un lado, los rastrojos de tomatera y los aceites vegetales se han utilizado como fuente de contaminantes en los experimentos de combustión y pirólisis; por otro lado, el diésel y biodiésel han sido utilizados como combustibles y fuente de contaminantes en motores de combustión interna.

6.1.1. Rastrojos de tomatera

Los rastrojos de tomatera utilizados proceden de una explotación agrícola de la provincia de Alicante. Previamente a la caracterización del material, se eliminaron todos los restos de elementos plásticos de sujeción de las plantas, tales como arandelas y cuerdas. Asimismo, se llevó a cabo su homogeneización mediante una picadora Moulinex A-320 hasta un tamaño medio de 1 mm.

6.1.2. Aceites vegetales

Se han utilizado tres tipos de aceite vegetal: aceite de oliva virgen, aceite de oliva usado y aceite de fritura (mezcla de aceites usados procedentes de distintas semillas). El aceite de oliva virgen seleccionado es de una importante marca comercial española. Por su parte, tanto el aceite de oliva usado como el de fritura fueron adquiridos en establecimientos dedicados a la restauración.

6.1.3. Diésel y biodiésel

El diésel utilizado en los vehículos para los muestreos en carretera y en el grupo electrógeno es diésel estándar EN 590 clase D con un contenido del 7% en biodiésel adquirido en una estación de servicio de Alicante.

Para los experimentos llevados a cabo en el motor Liebherr durante la estancia de investigación en Suiza, se utilizó diésel estándar SN EN 590 clase o con un contenido menor del 0.05% en biodiésel y biodiésel puro obtenido a partir de aceite de colza. Ambos combustibles fueron dopados con cloro y hierro y, para una tanda de experimentos, el diésel se dopó además con potasio. En la Figura 7 se muestra una fotografía de los combustibles empleados.



Figura 7. Diésel y biodiésel utilizados en el motor Liebherr.

6.2. EQUIPOS E INSTALACIONES

6.2.1. Termobalanzas

Los experimentos de termogravimetría para determinar la cinética de descomposición de los rastrojos de tomatera y de los aceites vegetales, así como los respectivos experimentos de TG-MS se han realizado en una termobalanza Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA851e/LF/1600 con analizador TG-DTA (termogravimetría-análisis térmico diferencial). Para los TG-MS esta termobalanza está acoplada a un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum modelo Thermostar GSD301T.

Por otro lado, para los experimentos de TG-IR llevados a cabo con los aceites vegetales, así como para una serie de experimentos de termogravimetría realizados con aceite de oliva virgen se ha utilizado una termobalanza Perkin Elmer modelo TGA/SDTA-6000. Para los TG-IR esta termobalanza está acoplada a un espectrómetro de infrarrojo modelo Nicolet 6700.

6.2.2. Horno horizontal de laboratorio

Los distintos experimentos realizados para la determinación de los compuestos producidos en la combustión de los rastrojos de tomatera y en la pirólisis y combustión de los aceites de fritura se llevaron a cabo en un horno horizontal con reactor tubular de cuarzo a escala de laboratorio. El horno forma parte de un equipo AOX Euroglas 1600 y mediante un sistema mecánico de introducción de muestra simula las condiciones de alimentación en continuo. En el caso de muestras sólidas, éstas se colocan en un portamuestras situado en un extremo de una varilla. En el extremo opuesto, la varilla lleva un imán que permite moverla al ser empujado por otro imán externo accionado por un pequeño motor. En el caso de muestras líquidas, éstas se introducen a través de un módulo especial para líquidos, mediante

Procedimiento experimental

una jeringuilla, apoyando el extremo del émbolo en un dispositivo que lo empuja hacia el horno accionado por el pequeño motor comentado anteriormente. El módulo de líquidos consta básicamente de un fino tubo de cuarzo calentado por una resistencia, a través del cual pasa el gas junto con la muestra inyectada. El módulo se encuentra cerrado mediante un septum, donde se pincha la jeringuilla.

El reactor tubular de cuarzo, de 25 mm de diámetro interno y 290 mm de longitud, está situado en el interior del horno calefactado por unas resistencias eléctricas que rodean la cavidad en la que queda introducido el reactor. En el extremo de entrada del reactor se conecta el sistema de introducción de muestra. En el extremo de salida del reactor se introduce un relleno de anillos tubulares de cuarzo con el objeto de favorecer las turbulencias en los gases de combustión o pirólisis y asegurar la mezcla de estos productos de descomposición primaria. Así se favorece la posibilidad de que éstos sufran reacciones secundarias y den lugar a nuevos productos. En la Figura 8 se muestra un esquema del horno y del reactor horizontal de laboratorio.

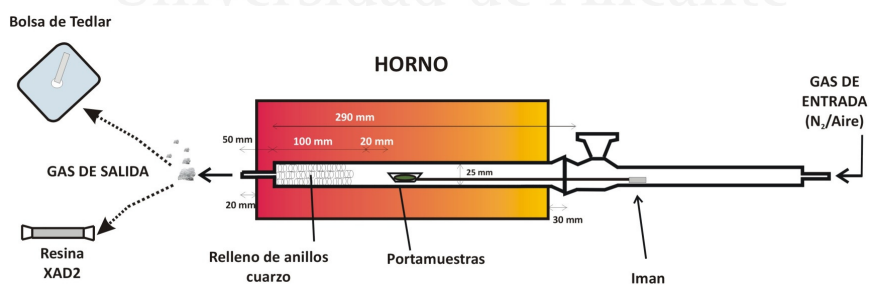


Figura 8. Esquema del horno y reactor horizontal de laboratorio.

6.2.3. Estufa doméstica

La instalación utilizada para la realización de experimentos de combustión con una mayor cantidad de rastrojos de tomatera consiste en una estufa doméstica convencional con una chimenea provista de un orificio por el que se introduce la sonda de muestreo. Esta sonda va unida a un sistema de muestreo isocinético, modelo SKMM5HS de APEX Instrument (Apex Instruments, Fuquay-Varina, North Carolina). El muestreo se realiza según las indicaciones del método EPA 0023 A (US EPA, 1996) y de la norma europea EN 1948-1 (European Committee for Standardization, 1996). Un esquema del sistema de muestreo puede verse en la Figura 9.

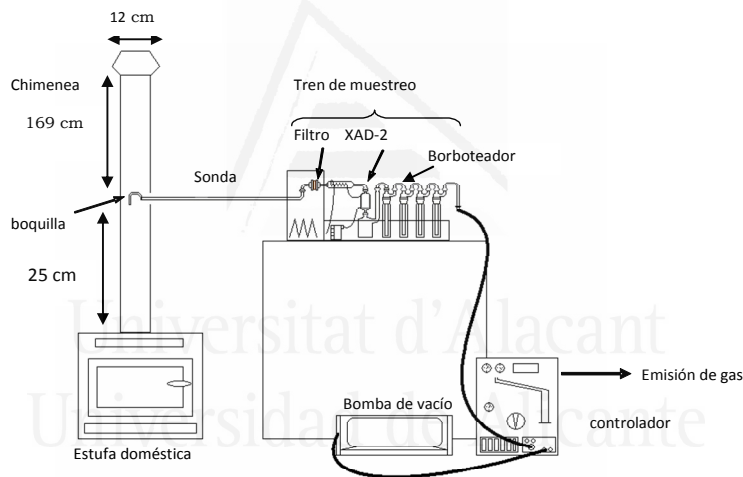


Figura 9. Esquema del montaje utilizado para medir los gases de la estufa.

El equipo del sistema isocinético de muestreo consta de un tren de muestreo, una consola de medición y control, una bomba de vacío y un cordón de unión. El tren de muestreo consiste en una serie de piezas ensambladas por las que va a ir pasando el gas procedente de la chimenea, desembocando por último en el equipo medidor para conocer el caudal de gas muestreado. Las piezas de que consta en el orden en que serán atravesadas por el gas son:

- a) Una sonda de vidrio en cuyo extremo se encuentra una boquilla también de vidrio. La sonda va recubierta por una vaina de acero inoxidable a la cual va acoplada una resistencia para calentar la sonda a 120 °C. En paralelo con la sonda se encuentra un tubo de pitot para medir la velocidad del gas y conseguir que el sistema tome muestra de manera isocinética.
- b) Un filtro de cuarzo colocado sobre una placa de teflón dentro de su contenedor de vidrio. Todo se introduce en un módulo que es calentado a 120°C mediante una resistencia eléctrica.
- c) Un módulo donde se pueden introducir condensadores, porta-resinas y tantos frascos lavadores (borboteadores o impingers) como el método de muestreo indique.

La consola de medición está conectada tanto con la bomba de vacío como con el tren de muestreo por medio del cordón de unión.

6.2.4. Grupo electrógeno y vehículos diésel

El grupo electrógeno utilizado para llevar a cabo los muestreos se adquirió en la empresa Franvicar S.A. y está alimentado por un motor diésel Kama de 3.8 kW refrigerado por aire.

Para los muestreos en carretera se utilizaron tres vehículos diésel: dos furgonetas Renault Kangoo 1500 cm³ y un VW Golf 1900 cm³. En el momento del muestreo las furgonetas tenían 5 años y alrededor de 125000 km y el VW Golf 12 años y aproximadamente 200000 km. Los tres vehículos estaban equipados con catalizador de oxidación diésel (DOC) pero no con filtro de partículas diésel (FAP o DPF).

Todos los muestreos se llevaron a cabo según el método EPA 0023 A (US EPA, 1996). En el caso del grupo electrógeno, hubo que diseñar un sistema de recogida de los humos de escape de mayor diámetro de forma que, conectado al tubo de escape, consiguiese un mayor recorrido de los gases y facilitase el muestreo de los mismos. En el caso de los muestreos con los vehículos, fueron necesarias varias modificaciones del método así como diseñar alguna parte para adaptar el montaje experimental a las condiciones del muestreo.

La primera de las modificaciones llevadas a cabo para los muestreos con los vehículos diésel está relacionada con la sonda. La utilización de la sonda para la realización de los muestreos no es viable por lo que hubo que diseñar un sistema que realizara su función considerando las condiciones del muestreo. Por ello, se diseñó un sistema que consiste en un tubo de acero inoxidable de 8 mm de diámetro interno que va desde el interior del tubo de escape hasta la parte exterior del vehículo formando un ángulo de 90°. El tubo dispone de una abrazadera ajustable que permite sujetar el tubo de acero al tubo de escape. De esta forma, la entrada del tubo de acero queda perpendicular al sentido de los gases. Un tubo de teflón conecta la salida del tubo de acero con la entrada al filtro.

Otra modificación se encuentra en el módulo de frascos lavadores. En vez de cuatro frascos se colocaron tres. La salida del último frasco lavador se conectó mediante un tubo de teflón a un rotámetro, el cual sustituye a la consola de medición y con el que se mide el caudal de gas muestreado.

Por último, la salida del rotámetro se conectó al analizador de gases que, a la vez que permite medir la composición de la corriente gaseosa y las condiciones de la combustión, hace circular el gas a través de todo el montaje sustituyendo así a la bomba de vacío.

En la Figura 10 se muestra un esquema del montaje experimental para los muestreos en carretera.

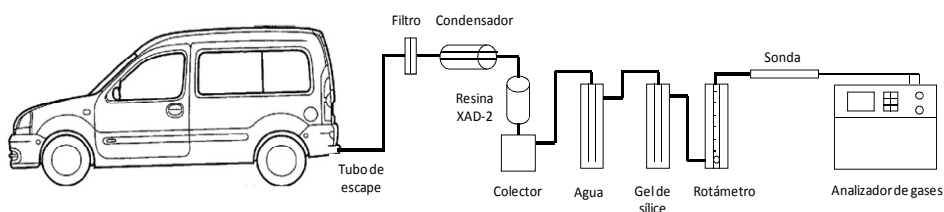


Figura 10. Esquema del montaje experimental para muestreos en carretera.

Dadas las limitaciones que conllevan los muestreos, éstos no se llevaron a cabo isocinéticamente y se asume que las partículas emitidas por un vehículo diésel son lo suficientemente pequeñas como para que sigan la tendencia de la corriente de gas (Gullett y Ryan, 2002). Por otro lado, ni el sistema diseñado para la captación ni el filtro se mantuvieron calefactados pero sí se observó que la condensación de humedad fue mínima. Por último, no se suministró refrigeración al condensador ni al módulo de resina pero sí se midió de forma continua la temperatura de los gases a la entrada de dicho módulo, siendo ésta inferior a 35°C.

6.2.5. Instalación para muestreo de las emisiones de un motor Liebherr

Estos muestreos se realizaron durante la estancia de investigación en Suiza. Todos los experimentos se realizaron en un motor diésel para vehículos pesados con inyección directa (Liebherr, tipo 934 D, 6.4 L, 4 cilindros, 116 kW). El motor funciona siguiendo el ciclo de prueba 8178/4 C1 de ocho etapas de la ISO. Los filtros de partículas diésel utilizados son filtros de carburo de silicio de flujo de pared no revestidos fabricados por Dinex.

Los muestreos se llevaron a cabo siguiendo la norma europea EN 1948-1 (European Committee for Standardization, 2006). Todo el dispositivo de muestreo es de vidrio y consiste en una sonda, un filtro de fibra de vidrio, un

condensador, un separador del condensado y un módulo de adsorción con XAD-2 de dos etapas. En la Figura 11 se puede observar una fotografía del interior de la instalación en la que se realizaron los muestreos. En la fotografía es posible apreciar el motor, el filtro de partículas diésel y todo el dispositivo de muestreo.

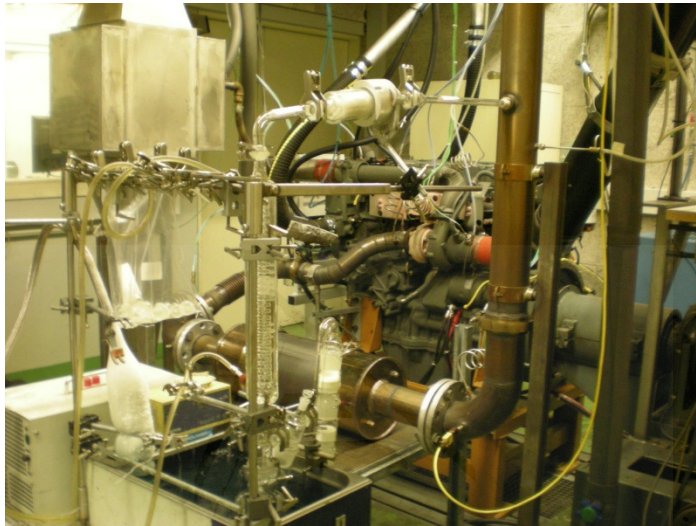


Figura 11. Interior de la instalación donde se realizaron los muestreos de las emisiones del motor Liebherr.

6.3. DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS Y MUESTREOS

6.3.1. Experimentos realizados en las termobalanzas

Para los rastrojos de tomatera y para los aceites vegetales se llevaron a cabo una serie de análisis termogravimétricos dinámicos en tres atmósferas diferentes: atmósfera inerte de N_2 y dos mezclas en distintas proporciones de $N_2:O_2$ (4:1 y 9:1), y a tres velocidades de calefacción diferentes: 5, 10 y $20^\circ C/min$. En el caso de los rastrojos de tomatera en atmósfera de N_2 se utilizó también una velocidad de calefacción de $60^\circ C/min$. Adicionalmente, se realizaron una serie de experimentos en condiciones dinámicas+isotermas, es

decir, con una primera etapa a una determinada velocidad de calefacción hasta alcanzar la temperatura deseada y una segunda etapa isoterma en la que esa temperatura se mantiene constante hasta el final del experimento. La masa inicial utilizada de rastrojos fue 5 mg mientras que las de aceite fueron 1, 2.5, 5 y 10 mg. En todos los casos, el flujo de gas portador fue 100 mL/min y el rango de temperaturas estudiado 25-1100°C y 25-577°C para los rastrojos y los aceites, respectivamente.

Se realizaron experimentos TG-MS tanto para los rastrojos como para los aceites en atmósferas de He y He:O₂ 4:1, con una masa inicial de 5 o 10 mg y una velocidad de calefacción de 30°C/min. Para los aceites, además, se realizaron experimentos TG-IR en atmósferas de N₂ y aire, con una masa inicial de 12 mg y una velocidad de calefacción de 30°C/min.

Para comprobar el buen funcionamiento de las termobalanzas, se realizaron experimentos de pirólisis con Avicel celulosa PH-105 a una velocidad de calefacción de 5°C/min con el objetivo de comparar los resultados con los de un intercalibrado publicado por Grønli y col. (1999), obteniéndose un resultado satisfactorio.

6.3.2. Experimentos realizados en el reactor de laboratorio

En el caso de los rastrojos de tomatera, los experimentos se llevaron a cabo introduciendo en el reactor alrededor de 150 mg de muestra a una velocidad constante de 1 mm/s. Se seleccionaron dos temperaturas para la realización de los experimentos de combustión: 500 y 850°C. El flujo de gas, aire sintético, se introduce paralelamente a la muestra con un caudal de 300 mL/min. Todos los experimentos se realizaron en condiciones de combustión incompleta con un ratio CO/(CO+CO₂) en torno a 0.1. El portamuestras

utilizado para muestras sólidas es una navecilla ovalada de cuarzo cuyas dimensiones se especifican en la Figura 12.

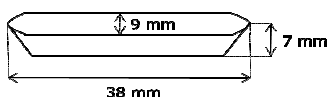


Figura 12. Portamuestras utilizado en los experimentos con rastrojos de tomatera.

En el caso de los aceites de fritura, tanto los experimentos de combustión como de pirólisis se realizaron introduciendo en el reactor alrededor de 80 mg de muestra a una velocidad de 0.2-0.1 mm/s. Las temperaturas seleccionadas fueron también 500 y 850°C. De forma análoga a lo comentado para los rastrojos, el flujo de gas, aire sintético para la combustión y N₂ para la pirólisis, se introduce paralelamente a la muestra con un caudal de 300 mL/min. En los experimentos para la determinación de PCDD/Fs la masa total introducida fue 0.8 g aproximadamente, para lo que fue necesario realizar un conjunto de 10 experimentos. La Figura 13 muestra el módulo de líquidos utilizado para la introducción del aceite en el reactor.

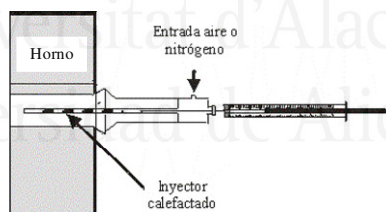


Figura 13. Módulo de líquidos utilizado con los aceites de fritura.

La toma de muestras de los productos obtenidos a la salida del reactor se llevó a cabo de dos formas distintas: para los compuestos de presión de vapor elevada (gases y volátiles), la salida del reactor se conectó a una bolsa Tedlar® de 2 L, y para los compuestos de punto de ebullición superior a 130°C (denominados semivolátiles) el muestreo se realizó uniendo el extremo del reactor con un tubo relleno de resina Amberlita® XAD-2. Previamente a su

muestreo, la resina se lavó mediante extracción sólido-líquido en un Soxhlet con diclorometano durante 24 horas y se dejó secar al aire.

Los muestreos de gases y volátiles se hicieron en experimentos diferentes a los de semivolátiles. Igualmente, se realizaron en muestreos diferentes los experimentos para la determinación de dioxinas, furanos y PCBs similares a dioxinas de aquellos experimentos para la determinación de PAHs y otros semivolátiles, ya que en los primeros el tratamiento de la resina para la extracción de dichos compuestos es diferente al de PAHs y al del resto de los compuestos semivolátiles analizados.

En los muestreos con resina se utilizó para cada experimento 5 g de resina aproximadamente. Como los compuestos que se retienen colorean la resina de un tono visible, se pudo comprobar que la cantidad de resina utilizada fue suficiente ya que en la resina de la parte media y final del tubo no se observó cambio de color, indicando esto que todos los posibles compuestos ya habían quedado retenidos. En la resina quedan adsorbidos tanto los compuestos semivolátiles como las partículas carbonosas generadas en la reacción las cuales tienen adsorbidas sobre su superficie otras sustancias orgánicas.

6.3.3. Muestreos realizados en la estufa doméstica

Previamente al comienzo del muestreo, la temperatura de los gases emitidos en la combustión de los rastrojos de tomatera era registrada de forma continua por un termopar situado en la chimenea cerca del punto de muestreo. Cuando esta temperatura era prácticamente constante se iniciaba el muestreo, que tenía una duración de 30 minutos. Se quemaron alrededor de 2 kg de rastrojos y se muestrearon 0.267 Nm³ de gas. La temperatura media de los gases en el punto de muestreo fue 220°C.

Para la determinación de los gases y volátiles, se recogieron gases en distintas bolsas Tedlar® mientras que para la determinación de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas se analizó el filtro y la resina XAD-2. Para el análisis de PAHs se utilizó una cantidad conocida del extracto obtenido de la resina.

6.3.4. Muestreos en grupo electrógeno y vehículos diésel

La duración de los muestreos realizados con el grupo electrógeno fue una hora durante la cual se muestrearon 0.7 Nm^3 de gas. En los muestreos la sonda se introduce en el interior del sistema de recogida de gases diseñado de forma que la boquilla quede posicionada en la parte central del tubo y perpendicular al flujo de gases. Durante el muestreo, un calefactor de 2000 W de potencia se conectó al grupo electrógeno para que éste aumentara su consumo de combustible y se consiguiera una mayor emisión de gases. En la Figura 14 se muestra una fotografía de uno de los muestreos realizados con el grupo electrógeno.



Figura 14. Muestreo realizado con el grupo electrógeno.

Por lo que respecta a los vehículos diésel, la ruta seleccionada para llevar a cabo los muestreos fue una carretera que une la Universidad de Alicante con Alcoy. La distancia total recorrida fue aproximadamente 100 km , la velocidad media 95 km/h (2400 rpm), el caudal de muestreo 1.6 L/min y la duración fue

aproximadamente 75 minutos. El trayecto realizado tiene una pendiente de un 1.5%, la mitad del cual se realizó en sentido ascendente y la otra mitad en sentido descendente. Durante los muestreos, el montaje experimental que se muestra en la Figura 10 iba introducido en el interior del vehículo con la entrada de la sonda situada en el centro de los 5 cm de diámetro del tubo de escape y perpendicular al sentido del flujo de gases. Además, se intentó mantener las condiciones de conducción lo más constantes posible con el fin de conseguir buena reproducibilidad. En la Figura 15 se puede ver una fotografía de uno de los muestreos realizados con una de las furgonetas Renault Kangoo.



Figura 15. Muestreo realizado con una furgoneta Renault Kangoo.

6.3.5. Muestreos en motor Liebherr

Se realizaron tres bloques de experimentos: uno con diésel estándar, otro con biodiésel y otro con diésel dopado con potasio. En todos los casos los combustibles fueron dopados con cloro y hierro. Cada uno de los bloques constaba de cuatro muestreos: uno sin filtro de partículas y tres con filtro de partículas. En los bloques de experimentos realizados con diésel estándar y biodiésel el filtro de partículas era nuevo y en el bloque de experimentos realizado con diésel dopado con potasio, el filtro había sido previamente usado.

La duración de cada uno de los muestreos era 200 minutos. Los experimentos llevados a cabo con el filtro se hacían de forma continua de tal manera que tras el primero de estos experimentos, el filtro acumulaba 200 minutos de funcionamiento, tras el segundo 400 minutos y tras el tercero 600 minutos.

El volumen de gas muestreado oscilaba entre 9 y 13 Nm³, según el muestreo.

6.4. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS

6.4.1. Termogravimetría - Espectrometría de Masas (TG-MS)

El principio de la espectrometría de masas (MS) es la producción de iones a partir de compuestos neutros y la observación de la posterior descomposición de esos iones. Estos iones descompuestos (fragmentos que también poseen carga) se mueven rápidamente y son clasificados de acuerdo a su relación m/z (masa/carga del ion). El espectrómetro de masas no solo clasifica los fragmentos, sino que además mide la cantidad de ellos que se forman.

Cuando a una molécula se le suministra una determinada energía la molécula se descompone siguiendo un patrón concreto en el que se obtienen siempre los mismos fragmentos y en la misma relación de intensidad. Este patrón concreto se representa gráficamente en el espectro de masas y se le denomina “huella digital de la sustancia”. De esta forma, el espectro de masas permite la identificación inequívoca de las moléculas. En el apartado 6.4.3. se explica de forma más detallada la espectrometría de masas.

Con la termogravimetría acoplada a espectrometría de masas es posible seguir simultáneamente la evolución de la masa de una muestra y analizar por espectrometría de masas los gases emitidos por dicha muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Respecto al equipo, la configuración más habitual consiste en conectar una termobalanza convencional con un espectrómetro de masas (normalmente de cuadrupolo). La mayor dificultad de este acoplamiento es la gran diferencia de presión entre ambos instrumentos, puesto que es necesario reducir la presión del gas desde un valor del orden de la presión atmosférica hasta 10^{-6} mbar, es decir en un factor de 10^9 . Este alto vacío se consigue con el empleo de bombas difusoras y turbomoleculares, sin olvidar las mecánicas o rotatorias que son las que se necesitan para hacer los vacíos preliminares que requieren las difusoras y las turbomoleculares para empezar a trabajar.

En los experimentos TG-MS realizados con los rastrojos de tomatera y los aceites vegetales, se utilizó un espectrómetro de masas Pfeiffer Vacuum modelo Thermostar GSD301T con fuente de impacto electrónico a 70 eV, analizador de cuadrupolo y en modo de adquisición SIR (“Selective Ion Recording”) siguiendo la señal de los siguientes iones: 4, 13-18, 25-32, 35-46 por un lado y 4, 32, 43-46, 50-52, 55-58, 60, 65, 68, 73, 78, 91, 96, 105, 106 por otro.

6.4.2. Termogravimetría - Espectroscopía Infrarroja (TG-IR)

La espectroscopía se basa en el intercambio de energía (absorción o emisión de energía radiante) entre la materia y las diferentes regiones del espectro electromagnético. La espectrometría infrarroja mide la absorción de radiación en la región de 4000 a 200 cm^{-1} debido a su interacción con las vibraciones moleculares.

La absorción de radiación por parte de la materia es indicativa de los tipos de enlaces y grupos funcionales presentes en ella. Por tanto, la información que da un espectro de infrarrojo es característica de cada sustancia y por ello permite caracterizar moléculas con un cierto grado de especificidad.

La termogravimetría acoplada a espectroscopía infrarroja permite, al igual que la TG-MS, analizar e identificar los gases emitidos por la muestra mientras ésta es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Para conectar ambos equipos se utiliza una línea de transferencia caliente, que transporta los gases hasta una celda de gases por la que pasa el haz infrarrojo. El interferograma se convierte mediante el software de transformada de Fourier en un espectro de transmitancia en función de la longitud de onda.

En los experimentos TG-IR realizados con los aceites vegetales se utilizó un espectrómetro de infrarrojo modelo Nicolet 6700 , midiendo la transmitancia entre 4000 y 600 cm^{-1} .

6.4.3. Análisis de gases y volátiles

Las muestras gaseosas recogidas en las bolsas Tedlar® se analizan directamente en los cromatógrafos de gases con detector de conductividad térmica (TCD) y con detector de ionización de llama (FID) y por cromatografía de gases con espectrometría de masas (HRGC-MS).

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

El TCD es un detector que compara la conductividad térmica de una corriente gaseosa que contiene los compuestos a analizar con la de una corriente que únicamente tiene helio y que sirve de referencia. La diferencia de conductividades entre ambas corrientes indica la presencia de compuestos que se van reflejando en forma de picos que van saliendo a distintos tiempos y que tienen una intensidad proporcional a la concentración del compuesto.

Mediante esta técnica se analizaron los siguientes gases: N₂, O₂, CO₂ y CO. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-14A con una columna CTR I de Alltech. Esta columna se caracteriza por ser realmente una doble columna, al estar constituida por dos columnas concéntricas empaquetadas: una interna (1.8 m x 3.2 mm) de matriz polimérica porosa, que separa el CO₂ del aire/CO, y una externa (1.8 m x 6.4 mm) de tamiz molecular activado, para la separación de O₂, N₂ y CO. El motivo de utilizar una doble columna es que el CO₂ se adsorbe irreversiblemente en el tamiz molecular que sirve para separar O₂, N₂ y CO, mientras que la columna que separa CO₂, no separa el CO del aire (N₂+O₂) a las temperaturas de trabajo habituales.

Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones cromatográficas utilizadas en el GC-TCD.

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

Los calibrados se realizaron usando patrones de dichos compuestos, suministrados en mezclas por Supelco. Para cada uno de estos compuestos se obtuvo un tiempo de retención y un factor de respuesta (FR), calculado como la pendiente de la recta de calibrado que relaciona los valores de las masas de cada compuesto frente a las áreas de los picos cromatográficos. La

identificación de los compuestos en las muestras se llevó a cabo comparando los tiempos de retención con los obtenidos mediante el calibrado. La integración de los distintos picos cromatográficos se realizó con los programas informáticos UNIPAC, en una primera fase, y GC ChemStation después. Para la cuantificación de los compuestos se utilizaron los factores de respuesta obtenidos en el calibrado.

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

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

Mediante esta técnica se analizaron los hidrocarburos lineales C1-C6 (de bajo punto de ebullición), benceno, tolueno y xilenos presentes en los gases recogidos en la bolsa. Se utilizó un cromatógrafo Shimadzu GC-17A, con una columna capilar Alúmina-KCl Plot de 30 m x 0.32 mm. El gas portador utilizado es helio.

Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones cromatográficas utilizadas en el HRGC-FID.

Parámetro	Valor
Temperatura del detector	210°C
Temperatura del inyector	150°C
Modo de inyección	Split; 10:1

Tabla 9. Condiciones cromatográficas utilizadas en el HRGC-FID.
(Cont.)

Parámetro	Valor
Volumen inyectado	250 μ L
Flujo total de He	14 mL/min
Flujo de He en purga	3 mL/min
Flujo de He en columna	1.2 mL/min
Temperatura inicial del horno	35°C
Temperatura final del horno	180°C
Tiempo inicial	2.5 min
Velocidad de calefacción	5 °C/min
Tiempo total de análisis	51.5 min

De forma análoga a lo comentado en el apartado del cromatógrafo con TCD, se realizó un calibrado previo utilizando patrones. La identificación y cuantificación de los picos de los distintos compuestos analizados se realizó en base a los tiempos de retención y a los factores de respuesta obtenidos en dicho calibrado. Del mismo modo, la integración de los distintos picos cromatográficos se realizó con los programas informáticos UNIPAC y GC ChemStation.

- Cromatografía de gases con espectrometría de masas (HRGC-MS)

La espectrometría de masas es probablemente la técnica analítica de aplicación más general, puesto que es capaz de suministrar información sobre la composición cualitativa y cuantitativa de analitos orgánicos o inorgánicos, las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas y las relaciones isotópicas de los átomos de los componentes de las muestra. En la Figura 16 se muestran los componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).

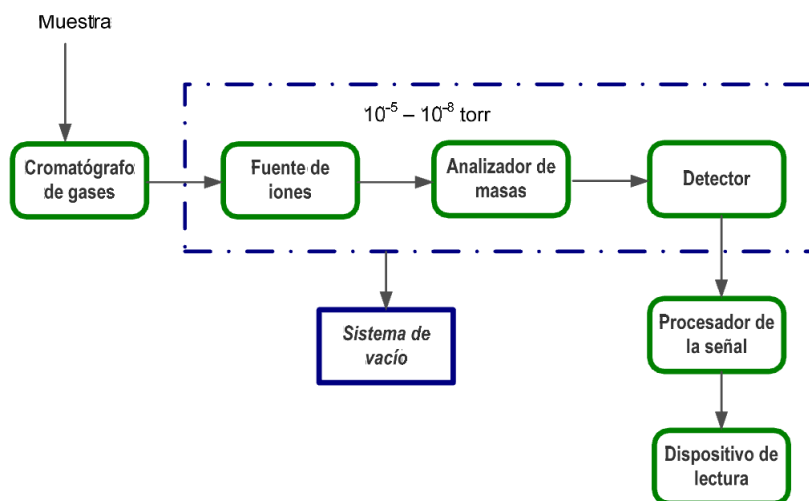


Figura 16. Componentes principales de un cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS).

La muestra se inyecta en primer lugar en el cromatógrafo de gases, donde tiene lugar la separación de los compuestos. A continuación, la fuente de ionización del espectrómetro de masas convierte cada uno de los componentes de la muestra en un haz de iones positivos mediante bombardeo con electrones. Estos iones son acelerados en el analizador de masas y separados en función de su distinta relación masa/carga (m/z), tras lo cual son convertidos en una señal eléctrica en el detector. El detector de espectrometría de masas es sensible a todos los compuestos y mide las masas en las que se fraccionan los compuestos sometidos a una descarga de ionización alta (70 eV). Los espectrómetros de masas precisan de un sistema de vacío adecuado para mantener bajas presiones en todos los componentes del instrumento.

Para el análisis de los gases y volátiles obtenidos en los experimentos de pirólisis y combustión, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con una columna capilar DB-624 (30 m x 0.25 mm) de J&W Scientific Products acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de impacto

Procedimiento experimental

electrónico a 70 eV, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones, trabajando en el rango de 15-350 umas.

El detector de espectrometría de masas puede seguir la señal de unos determinados iones (modo SIR) o la suma de todos los iones en un rango de masas (modo Scan). Cuando se dispone de patrones de los compuestos a analizar se trabaja utilizando sólo los iones específicos de los compuestos, ya que de esta manera se evitan interferencias producidas por compuestos con similar tiempo de retención y se aumenta considerablemente la sensibilidad de la señal. En caso contrario, se utiliza la suma de todos los iones formados para cada compuesto, considerando que el detector responde en función de la cantidad total de compuesto ionizado que le llega y que todos los compuestos ionizan de igual manera al nivel de descarga aplicado (70 eV).

Las condiciones en las que se realizaron los análisis se dan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de gases y volátiles.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Split 10:1 (Scan)
Volumen inyectado	1 mL
Temperatura del inyector GC	200°C
Flujo total de He en GC	14 mL/min
Flujo de He en columna en GC	1 mL/min
Tiempo total de análisis	30 min
Temperatura fuente MS	230°C
Temperatura analizador MS	150°C
Temperatura detector MS	230°C
Temperatura inicial del GC	35°C (5 min)
Velocidad de calefacción	10 °C/min
Temperatura final del GC	250°C (3 min)

Para el análisis de gases y volátiles se utilizó la detección en modo Scan ya que no se quería analizar ningún compuesto en concreto sino obtener todos los compuestos gaseosos y volátiles que se liberan en los procesos de pirólisis y combustión de los materiales empleados.

El análisis de los cromatogramas de los gases y de los compuestos volátiles se llevó a cabo mediante el programa informático ChemStation. La identificación de estos compuestos se realizó por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos de la NIST (del inglés “National Institute of Standards and Technology”, base de datos con más de 60000 espectros de compuestos) escogiendo el compuesto que presentaba un espectro de mayor similitud.

Para la cuantificación de estos compuestos se realizó un calibrado utilizando formaldehído, etanol, acetona y ácido acético. Se comprobó que estos compuestos tenían un factor de respuesta similar. Por lo tanto, se utilizó ese factor de respuesta para cuantificar todos los gases y volátiles obtenidos. Sin embargo, para cuantificar los gases y volátiles obtenidos de los experimentos con el aceite de fritura se utilizó una disolución patrón EPA 502/524.2 VOC Mix OEKANAL que contiene 200 µg/mL de un gran número de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Para cada uno de estos compuestos se obtuvo un tiempo de retención y un factor de respuesta. Estos factores de respuesta se utilizaron para la cuantificación de los gases y volátiles obtenidos en los experimentos.

6.4.4. Análisis de PAHs, clorofenoles y clorobencenos

Los compuestos semivolátiles quedan retenidos en la resina adsorbente por lo que es preciso realizar una extracción sólido-líquido, con objeto de

transferir los compuestos de la fase sólida (resina) a un disolvente adecuado para su posterior análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas. El análisis de los compuestos semivolátiles está basado en el método EPA 8270 D (US EPA, 2007).

Previamente a la extracción, se añaden a la resina 10 μL de una disolución patrón de 4000 $\mu\text{g/mL}$ de seis compuestos aromáticos deuterados en diclorometano: 1,4-diclorobenceno- d_4 , naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} y perileno- d_{12} (Dr. Ehrenstorfer). Estos compuestos se utilizaron como patrones internos para la posterior cuantificación de los PAHs y otros compuestos semivolátiles. Del mismo modo, se añaden también 10 μL de patrón interno de 100 $\mu\text{g/mL}$ de clorobencenos y clorofenoles en isooctano. Para clorobencenos se emplea una mezcla que contiene los siguientes 6 compuestos marcados con carbono 13: cloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno, 1,4-dicloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno, 1,2,3-tricloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno, 1,2,3,4-tetracloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno, pentacloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno y hexacloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno. El patrón interno de clorofenoles contiene los siguientes 5 compuestos marcados con carbono 13: 4-cloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol, 2,4-dicloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol, 2,4,5-tricloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol, 2,3,4,5-tetracloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol y pentacloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol. Estos compuestos se utilizaron como patrones internos para la posterior cuantificación de los clorobencenos y los clorofenoles.

El proceso de extracción de una muestra de resina se llevó a cabo en un extractor Soxhlet durante unas 16 horas a una velocidad de entre 4 y 6 ciclos por hora con unos 100 mL de diclorometano de calidad para análisis de residuos.

Tras la extracción, el disolvente con el extracto se concentra, en primer lugar, en un rotavapor hasta casi sequedad y en una etapa posterior se concentra

con una corriente suave de N₂ hasta llevar la muestra a un volumen final aproximado de 1.5 mL en un vial de cromatografía.

Una vez concentrada la muestra y previamente a su análisis por cromatografía de gases con espectrometría de masas, se añaden al vial 5 µL de un patrón de 2000 µg/mL de antraceno-d₁₀ en diclorometano (Dr. Ehrenstorfer) que se utiliza para calcular la recuperación que se ha obtenido de los patrones internos tras el proceso de extracción-concentración. Las recuperaciones obtenidas estuvieron entre el 60-80% para todos los compuestos, excepto para los clorofenoles y clorobencenos mono- y diclorados, para los que las recuperaciones fueron bastante más bajas debido a la alta volatilidad de estos compuestos (en torno al 20%).

- Cromatografía de gases con espectrometría de masas (HRGC-MS)

La muestra para el análisis de PAHs, clorofenoles, clorobencenos y otros compuestos semivolátiles es líquida y se inyecta como tal en el cromatógrafo de gases. Sin embargo, la muestra es rápidamente volatilizada en el inyector por lo que entra al cromatógrafo como gas.

Para el análisis de los PAHs, otros compuestos semivolátiles y clorobencenos se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890N con una columna capilar Agilent HP-5 MS (30 m x 0.25 mm) acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5973N con fuente de impacto electrónico a 70 eV, analizador de cuadrupolo y detector de multiplicador de electrones, trabajando en el rango de 35-500 umas. Para el análisis de clorofenoles se utilizó el mismo equipo pero la columna capilar utilizada fue una Zebron ZB-5 MSi (30 m x 0.25 mm).

Las condiciones de operación utilizadas para el análisis de PAHs y otros compuestos semivolátiles se muestran en la Tabla 11.

Procedimiento experimental

Tabla 11. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de PAHs y otros compuestos semivolátiles.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Split 50:1 (Scan)
Volumen inyectado	1 μ L
Temperatura del inyector GC	250°C
Flujo total de He en GC	54 mL/min
Flujo de He en columna en GC	1 mL/min
Tiempo total de análisis	63,3 min
Temperatura fuente MS	230°C
Temperatura analizador MS	150°C
Temperatura detector MS	250°C
Temperatura inicial del GC	40°C (5 min)
Velocidad de calefacción (1ª Rampa)	12 °C/min
Temperatura final (1ª Rampa)	290°C (6 min)
Velocidad de calefacción (2ª Rampa)	20 °C/min
Temperatura final (2ª Rampa)	320°C (30 min)

Las condiciones de operación utilizadas para el análisis de clorobencenos y clorofenoles se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de clorobencenos y clorofenoles.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	Splitless (SIR)
Volumen inyectado	1 μ L
Temperatura del inyector GC	250°C
Flujo total de He en GC	54 mL/min
Flujo de He en columna en GC	4 mL/min
Tiempo total de análisis	63,3 min

Tabla 12. Condiciones de operación utilizadas en el HRGC-MS para el análisis de clorobencenos y clorofenoles. (Cont.)

Parámetro	Valor
Temperatura fuente MS	230°C
Temperatura analizador MS	150°C
Temperatura detector MS	250°C
Temperatura inicial del GC	40°C (5 min)
Velocidad de calefacción (1ª Rampa)	12 °C/min
Temperatura final (1ª Rampa)	290°C (6 min)
Velocidad de calefacción (2ª Rampa)	20 °C/min
Temperatura final (2ª Rampa)	320°C (30 min)

Para el análisis de los 16 PAHs establecidos como prioritarios por la US EPA, así como para el resto de compuestos semivolátiles, se utilizó la adquisición en modo Scan. Para los 16 PAHs sí que se dispone de patrones, por lo que se podrían haber analizado en modo SIR en un cromatograma diferente. Sin embargo, se quiso analizar tanto los 16 PAHs como el resto de semivolátiles en el mismo cromatograma, razón por la que se utilizó el modo Scan. Para el análisis de los clorobencenos y clorofenoles se utilizó la adquisición en modo SIR con la que el detector de espectrometría de masas puede seguir la señal de unos determinados iones.

El análisis de los cromatogramas de los compuestos semivolátiles se llevó a cabo mediante el programa informático ChemStation. En el caso de los 16 PAHs, de los clorobencenos y clorofenoles, la identificación de estos compuestos en las muestras se realizó por la búsqueda de su ion principal (M+) y por comparación con los tiempos de retención de estos compuestos en cromatogramas de patrones preparados conteniendo tanto estos compuestos como los patrones internos correspondientes. La cuantificación

de todos estos compuestos se realizó a partir del área del ion principal del compuesto y del correspondiente patrón interno y de un factor de respuesta (FR) obtenido en un calibrado previo. Para el calibrado, se prepararon distintas disoluciones con los patrones internos y los patrones de los compuestos a analizar, en las que se variaba la relación de concentraciones entre ambos grupos de compuestos. Mediante la representación de la relación entre la masa de un compuesto y la del patrón marcado más cercano frente a la relación entre las áreas de los iones principales de dichos compuestos se obtuvo la recta de calibrado de cada uno de los compuestos. La pendiente de la recta es lo que se denomina factor de respuesta, que viene dado por la siguiente ecuación:

$$FR_i = \frac{m_i/A_i}{m_{Pi}/A_{Pi}}$$

donde m_i y m_{Pi} son las masas del compuesto i y del patrón interno PI_i más cercano, respectivamente, y A_i y A_{Pi} son las áreas de los iones principales del compuesto i y del patrón interno PI_i más cercano, respectivamente. Una vez determinado el factor de respuesta para cada compuesto mediante el calibrado, el cálculo de la masa m_i de un compuesto en una muestra es inmediato a partir de la ecuación anterior, puesto que a partir del cromatograma correspondiente se determinan las áreas A_i y A_{Pi} , y, además, se conoce la cantidad de patrón añadido a la muestra, m_{Pi} .

En la Tabla 13 se muestran los 16 PAHs analizados junto con los patrones internos deuterados y las masas de los iones principales M^+ de cada uno de ellos y en la Tabla 14 se muestran las masas de los iones principales seleccionados, los diferentes congéneres y el número total de isómeros para los clorobencenos y los clorofenoles.

Tabla 13. Orden de aparición y masas de los iones principales de los 16 PAHs analizados y de los patrones internos deuterados.

Compuesto	M+	Compuesto	M+
1,4-Diclorobenceno- d ₄	150	Pireno	202
Naftaleno-d ₈	136	Benzo(a)antraceno	228
Naftaleno	128	Criseno-d ₁₂	240
Acenaftileno	152	Criseno	228
Acenafteno-d ₁₀	164	Benzo(b)fluoranteno	252
Acenafteno	154	Benzo(k)fluoranteno	252
Fluoreno	166	Benzo(a)pireno	252
Fenantreno-d ₁₀	188	Perileno-d ₁₂	264
Fenantreno	178	Indeno(1,2,3-cd)pireno	276
Antraceno	178	Dibenz(a,h)antraceno	278
Fluoranteno	202	Benzo(g,h,i)perileno	276

Tabla 14. Congéneres, isómeros y masas principales medidas en el análisis de clorobencenos y clorofenoles.

CLOROBENCENOS				CLOROFENOLES			
Congéneres	Nº Isómeros	M+	M+2	Congéneres	Nº Isómeros	M+	M+2
Mono-	1	112	114	Mono-	3	128	130
Mono[¹³ C ₆]-	1	118	120	Mono[¹³ C ₆]-	1	134	136
Di-	3	146	148	Di-	6	162	164
Di[¹³ C ₆]-	1	152	154	Di[¹³ C ₆]-	1	168	170
Tri-	3	180	182	Tri-	6	196	198
Tri[¹³ C ₆]-	1	186	188	Tri[¹³ C ₆]-	1	202	204
Tetra-	3	214	216	Tetra-	3	230	232
Tetra[¹³ C ₆]-	1	220	222	Tetra[¹³ C ₆]-	1	236	238
Penta-	1	248	250			M+2	M+4
Penta[¹³ C ₆]-	1	254	256	Penta-	1	266	268
				Penta[¹³ C ₆]-	1	270	272

Tabla 14. Congéneres, isómeros y masas principales medidas en el análisis de clorobencenos y clorofenoles. (Cont.)

CLOROBENCENOS				CLOROFENOLES			
Congéneres	Nº Isómeros	M+	M+2	Congéneres	Nº Isómeros	M+	M+2
		M+2	M+4				
Hexa-	1	284	286				
Hexa[¹³ C ₆]-	1	290	292				

La identificación de aquellos compuestos semivolátiles de los que no se disponía de patrón se realizó por comparación de los espectros de masas experimentales de cada uno de estos compuestos con los espectros de masas disponibles en la base de datos de la NIST escogiendo el compuesto que presentaba un espectro de mayor similitud y un índice de confianza superior al 85%. La cuantificación de estos compuestos se realizó haciendo uso de las áreas totales de los picos suponiendo que la relación masa/área total para un compuesto es la misma que la del patrón interno deuterado más cercano, es decir, que el detector responde de igual manera al compuesto deuterado que al analito. En este caso:

$$FR_i = 1 = \frac{m_i / A_{Ti}}{m_{Pi} / A_{TPi}}$$

siendo A_{Ti} y A_{TPi} las áreas totales del compuesto i y del patrón interno PI_i más cercano, respectivamente. A partir de la ecuación anterior, el cálculo de la masa m_i de un compuesto es análogo al explicado anteriormente, teniendo en cuenta que en este caso las áreas corresponden al área total de cada pico, no a la del ion principal. Debido a que en realidad el GC-MS no responde igual a todos los compuestos y para mejorar la precisión de la cuantificación, en lugar de utilizar la relación m_{Pi}/A_{TPi} del patrón interno deuterado más cercano se interpoló entre las relaciones m_{Pi}/A_{TPi} de los patrones internos deuterados

anterior y posterior, calculándose para cada compuesto una relación intermedia en función de la proximidad de su tiempo de retención con respecto a los de los patrones internos anterior y posterior, suponiendo una variación lineal.

6.4.5. Análisis de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas

Se va a hacer distinción entre el análisis realizado a las muestras procedentes de los experimentos llevados a cabo en el reactor de laboratorio y las procedentes de la estufa doméstica y de los muestreos con el grupo electrógeno y los vehículos diésel, ya que la forma de procesar las muestras difiere en cierta medida.

- Reactor de laboratorio

El análisis de PCDD/Fs se lleva a cabo siguiendo el método 1613 de la US EPA, pero dado que para los 12 PCBs similares a dioxinas no existe ningún método específico de análisis, se adaptó el método de la EPA 1613 para llevar a cabo el análisis conjunto de PCDD/Fs y los 12 PCBs similares a dioxinas (Moltó, 2007). Las etapas del método se esquematizan en la Figura 17.

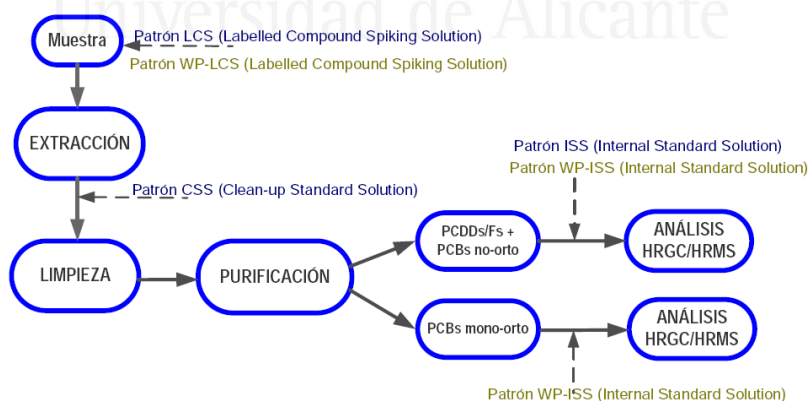


Figura 17. Esquema del método para el análisis conjunto de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas.

En primer lugar se añaden a las muestras 20 μL del patrón interno LCS (Labelled Compound Solution) de PCDD/Fs y 10 μL del patrón interno WP-LCS de PCBs, que contienen ambos grupos de compuestos marcados isotópicamente con ^{13}C . Estos patrones permiten la cuantificación de los compuestos nativos de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas y anular el efecto de las posibles pérdidas producidas a lo largo del proceso analítico, de modo análogo a los patrones internos deuterados utilizados para los PAHs.

A continuación, las muestras se someten a un proceso de extracción Soxhlet durante aproximadamente 24 horas con tolueno. Finalizada la extracción, se concentran los extractos con el rotavapor hasta un volumen de 1-2 mL y se realiza un cambio de disolvente a hexano, hasta llevarlo a un volumen de 100 mL. Se añaden 5 μL de patrón CSS (Cleanup Standard Solution) de PCDD/Fs que permitirá conocer las pérdidas producidas en las etapas siguientes de limpieza y purificación. A continuación, comienza la etapa de limpieza realizando una extracción líquido-líquido en un embudo decantador con 50 mL de H_2SO_4 al 98.5%, descartándose la fase ácida y repitiendo esta operación hasta que el extracto sea incoloro pudiendo realizar un máximo de 4 extracciones. Seguidamente, se realiza una extracción-lavado con una disolución de NaCl al 5 % en peso y se descarta la fase acuosa. Por último, se vuelve a extraer con 50 mL de KOH al 20 % en peso hasta que la fase orgánica deja de tener color o se alcanza un máximo de 4 extracciones. A continuación, se realiza una última extracción-lavado con NaCl al 5 % en peso y, finalmente, la fase orgánica se filtra a través de lana de vidrio y sulfato de sodio anhidro para retener el agua que pueda contener la muestra. Con esta limpieza se consigue eliminar los compuestos grasos que se extraen junto con las PCDD/Fs y que interferirían en su análisis. Este extracto se concentra de nuevo con el rotavapor hasta un volumen final de 1-2 mL y se pasa por un filtro de jeringa de 1.0 μm realizando sucesivos lavados con pequeñas

cantidades de hexano hasta un volumen total de unos 10-12 mL. De esta forma, se deja la muestra preparada para la etapa siguiente de purificación.

La etapa de purificación permite una eliminación aún mayor de compuestos de propiedades químicas similares, de compuestos de peso molecular parecido y de macromoléculas. Esta etapa se lleva a cabo con el equipo Power-Prep™ de la compañía FMS. Este equipo hace pasar la muestra por una columna de sílice (ácida y básica), alúmina y carbón activo consecutivamente, recogiendo finalmente dos fracciones: una contiene las PCDD/Fs y los PCBs no-orto en 90 mL de tolueno y la otra contiene los PCBs mono-orto en 180 mL de diclorometano/hexano al 50%.

Las dos fracciones obtenidas tras el proceso de purificación se concentran primero en el rotavapor hasta un volumen de 1 mL y, después se completa la concentración en un vial, al que previamente se le ha añadido 10 µL de nonano, mediante una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de 100 µL. Finalmente, al vial que contiene la fracción de PCBs mono-orto se añaden 10 µL de patrón de recuperación de PCBs WP-ISS (Internal Standard Spiking Solution), mientras que a la fracción de PCDD/Fs y PCBs no-orto se añaden 10 µL tanto de patrón WP-ISS (de PCBs) como del patrón ISS (de PCDD/Fs), para poder así cuantificar las recuperaciones de ambos tipos de compuestos. De esta forma, las muestras ya están preparadas para ser analizadas por HRGC-HRMS.

- Estufa doméstica, grupo electrógeno y vehículos diésel

La resina utilizada para la captación de PCDD/Fs se ha de acondicionar previamente. Este acondicionamiento consiste en la extracción Soxhlet de la resina durante 24 h con cada uno de los siguientes disolventes y en el orden que se especifica: metanol, acetonitrilo y tolueno.

Previamente al muestreo se añaden sobre la resina 40 μL de patrón interno SS-23 (Surrogate Standard Solution) de PCDD/Fs y, una vez realizado el muestreo, se procede a la recuperación de las muestras. Esta se lleva a cabo en cuatro recipientes y el procedimiento es el siguiente:

- Contenedor 1: Filtro (C1). Se introduce el filtro en una caja Petri.
- Contenedor 2: Enjuague frontal (C2). Con acetona en primer lugar y con tolueno después se recogen las partículas depositadas en el sistema de captación y en la mitad frontal del portafiltros.
- Contenedor 3: Resina XAD-2 (C3). Se tapan con parafilm ambos extremos del módulo porta-resina.
- Contenedor 4: Enjuague trasero (C4). Se lava con acetona y tolueno la mitad trasera del portafiltros, la conexión del portafiltros al condensador y el condensador.

Tras la recuperación de las muestras se lleva a cabo la preparación, la extracción y la limpieza de cada una de ellas para, finalmente, analizarlas por HRGC-HRMS. Para la extracción se combinan, por un lado, C1 y C2 (análisis de partículas) y, por otro lado, C3 y C4 (análisis de la fase gaseosa).

Previamente a la extracción de C1 (filtro) y C2 (enjuague frontal), se introduce el filtro plegado en un Soxhlet y se le añaden 40 μL de patrón interno SS-23 de PCDD/Fs. Por otra parte, se introduce el contenido de C2 en un matraz esférico y se concentra con ayuda del rotavapor hasta un volumen final de unos 5 mL. Esta fracción se vierte sobre el filtro al cual también se le añaden 40 μL de patrón interno IS-23 (Internal Standard Solution) de PCDD/Fs. Una vez realizado todo esto, se extrae la muestra con tolueno durante aproximadamente 20 horas.

Por otro lado y previamente a la extracción de C₃ (resina) y C₄ (enjuague trasero), se vierte la resina en un Soxhlet y se lavan las paredes internas del módulo porta-resinas con tolueno dejando que los lavados caigan sobre la resina. Por otra parte, el contenido de C₄ se concentra y se vierte al Soxhlet. Por último, se añaden 40 µL de patrón interno IS-23 de PCDD/Fs y se realiza la extracción con tolueno durante aproximadamente 20 horas.

Una vez finalizada la extracción, se procede como con cualquier otra muestra para análisis de dioxinas, como se ha comentado en párrafos anteriores: concentrando los extractos, realizando un cambio de disolvente a hexano, realizando las limpiezas ácido-base y dejando las muestras preparadas para la etapa siguiente de purificación que se lleva a cabo con el equipo Power-Prep™.

En este tipo de muestreos se han analizado las PCDD/Fs que, tras el proceso de purificación, se recogen en aproximadamente 75 mL de tolueno. Esta fracción se vuelve a concentrar con el rotavapor, después se pasa a un vial donde previamente se han añadido 10 µL de nonano y, posteriormente, se completa la concentración mediante una corriente suave de nitrógeno hasta un volumen final de unos 100 µL. Finalmente, al vial se añaden 10 µL de patrón de recuperación ISS de PCDD/Fs. De esta forma, las muestras ya están preparadas para ser analizadas por HRGC-HRMS. Las muestras correspondientes a filtro y resina se analizan de forma separada. Sin embargo, los resultados finales de PCDD/Fs son la suma de lo obtenido en el filtro más lo obtenido en la resina.

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

La determinación de PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas se llevó a cabo mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas de alta resolución (HRGC-HRMS), puesto que debido a su sensibilidad, selectividad y especificidad esta técnica se considera, hoy por hoy, la más adecuada para el análisis de estos compuestos y la única reconocida oficialmente para su medida.

Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP6890 con columna DB-5 MS (60m x 0.25 mm) acoplado a un espectrómetro de masas Micromass Autospec-Ultima NT con fuente de impacto electrónico de alta resolución y sensibilidad y analizador de sector magnético con geometría de triple sector. El sistema de inyección del cromatógrafo de gases además de split/splitless dispone de PTV (programación variable de temperatura) que permite trabajar con más cantidad de muestra y, por tanto, aumentar la sensibilidad. En la Tabla 15 y Tabla 16 se muestran los parámetros de operación más importantes.

Tabla 15. Condiciones de operación y programa de temperaturas del HRGC-HRMS para análisis de PCDD/Fs.

Parámetro	Valor
Modo de inyección	PTV
Volumen inyectado	5 µL
Temperatura fuente MS	250°C
Voltaje del detector	460 V
Energía de ionización	35 eV

Tabla 15. Condiciones de operación y programa de temperaturas del HRGC-HRMS para análisis de PCDD/Fs. (Cont.)

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
0	80	2
60	140	0
20	200	1
3	300	8

Tabla 16. Programa de temperaturas del HRGC-HRMS para análisis de PCBs similares a dioxinas.

Velocidad (°C/min)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
0	90	1
20	180	1
3	300	10

Para los análisis, los distintos parámetros del equipo se ajustaron para obtener una resolución de 10000. La resolución o poder de resolución de un equipo se define como la capacidad que tiene para separar dos masas próximas. Técnicamente es el parámetro que define la anchura relativa de los picos obtenidos. Este parámetro se expresa generalmente como resolución a 10% de valle. Un equipo tiene una resolución a 10% de valle (Figura 18) si una masa M se separa de la masa M+1 con un solapamiento de sólo el 10% de la altura del pico. Por lo tanto, si un equipo tiene una resolución 10000 significa que la masa 10000 se separa de la 10001 con un solapamiento del 10% de su altura. En los equipos de alta resolución también se puede separar las masas 1000 de la 1000.1, 100 de la 100.01, 10 de la 10.001 o incluso la 1 de la 1.0001.

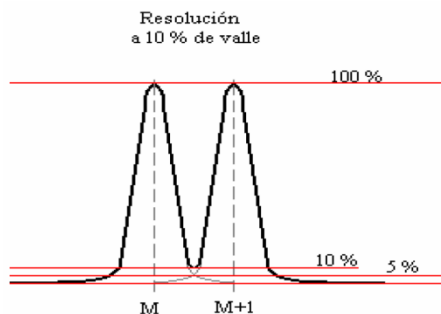


Figura 18. Resolución a 10% de valle.

La detección en el HRGC-HRMS se realiza en modo SIR, para que de todos los iones originados en la cámara de ionización sólo se registren los que posean las masas que interesan. En el caso de las PCDD/Fs, la columna cromatográfica permite separar los distintos congéneres (desde los tetra- hasta los octaclorados, que son los que se analizaron) atendiendo a su grado de cloración, lo que posibilita la creación de cinco ventanas cromatográficas y, por tanto, un aumento considerable de la sensibilidad, ya que el espectrómetro de masas sólo examina durante un periodo de tiempo las masas de los iones que aparecen en cada ventana, y en concreto, únicamente las masas de los dos iones principales (M_1 y M_2) de cada compuesto. En la Tabla 17 se muestran las masas que se deben monitorizar y la relación isotópica para el análisis de PCDD/Fs.

Tabla 17. Relación de masas exactas de PCDD/Fs analizadas en el HRGC-HRMS.

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M_1	Masa M_2	Relación isotópica (M_1/M_2)
1 Congéneres tetraclorados	TCDF	303.9016	305.8987	0.77
	^{13}C -TCDF	315.9419	317.9389	0.77
	TCDD	319.8965	321.8936	0.77
	^{13}C -TCDD	331.9368	333.9339	0.77

Tabla 17. Relación de masas exactas de PCDD/Fs analizadas en el HRGC-HRMS. (Cont.)

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M1	Masa M2	Relación isotópica (M1/M2)
2 Congéneres pentaclorados	PeCDF	339.8597	341.8567	1.55
	¹³ C-PeCDF	351.9000	353.8970	1.55
	PeCDD	355.8546	357.8516	1.55
	¹³ C-PeCDD	367.8949	369.8919	1.55
3 Congéneres hexaclorados	HxCDF	373.8208	375.8178	1.24
	¹³ C-HxCDF	383.8639	385.8610	0.51
	HxCDD	389.8157	391.8127	1.24
	¹³ C-HxCDD	401.8559	403.8529	1.24
4 Congéneres heptaclorados	HpCDF	407.7818	409.7789	1.04
	¹³ C-HpCDF	417.8253	419.8220	0.44
	HpCDD	423.7766	425.7737	1.04
	¹³ C-HpCDD	435.8169	437.8140	1.04
5 Congéneres octaclorados	OCDF	441.7428	443.7398	0.89
	OCDD	457.7378	459.7348	0.89
	¹³ C-OCDD	469.7780	471.7750	0.89

Para una identificación inequívoca de cada uno de los congéneres es necesario que se cumplan los siguientes criterios:

- Para que una señal pueda considerarse pico cromatográfico ha de cumplir una relación señal/ruido mayor de 3.
- El tiempo de retención del pico cromatográfico ha de encontrarse dentro del intervalo de la ventana cromatográfica correspondiente y, además se deben obtener respuestas simultáneas (no deben diferir en más de 2 segundos) para cada una de las dos masas monitorizadas.
- La asignación de los picos cromatográficos correspondientes a los congéneres 2,3,7,8 sustituidos se realiza por comparación con los tiempos de retención de los correspondientes congéneres marcados con ¹³C añadidos durante el análisis.

Procedimiento experimental

- Los picos cromatográficos han de verificar la relación isotópica correspondiente con una desviación máxima de un 15% del valor teórico.

Por otra parte, como criterio para validar los resultados analíticos, el método de la EPA establece para cada uno de los congéneres marcados con ^{13}C , un rango de recuperaciones bastante amplio, que van desde un valor mínimo de recuperación del 17% para el $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD a un máximo de 197% para el ^{37}Cl -2,3,7,8-TCDD. En la Tabla 18 se muestran estos rangos de recuperaciones.

Tabla 18. Recuperaciones de los distintos congéneres contempladas en el método de la EPA 1613.

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

Para el análisis de los PCBs similares a dioxinas, se definen tres ventanas cromatográficas, pero en este caso la columna DB-5 MS no consigue separar todos los congéneres por número creciente de cloros, por lo que parte de las ventanas se superponen. En la Tabla 19 se detallan las masas y relaciones isotópicas de los congéneres de los PCBs similares a dioxinas analizados.

Tabla 19. Relación de masas exactas de PCBs similares a dioxinas analizados por HRGC-HRMS.

Ventana cromatográfica	Compuesto	Masa M1	Masa M2	Relación isotópica (M1/M2)
1 Congéneres Tetra y pentaclorados	70L, 81L,77L	301.9626	303.9597	0.77
	81, 77	289.9224	291.9194	0.77
	111L	337.9207	339.9178	1.55
2 Congéneres penta y hexaclorados	123L, 118L,114L, 105L, 126L	337.9207	339.9178	1.55
	123, 118, 114, 105, 126	325.8804	327.8775	1.55
	138L	371.8817	373.8788	1.24
3 Congéneres Hexa y heptaclorados	167L, 156L, 157L, 169L	371.8817	373.8788	1.24
	167, 156, 157, 169	359.8415	361.8385	1.24
	170L, 189L	405.8428	407.8398	1.05
	189	393.8025	395.7995	1.05

La identificación y cuantificación de las muestras se realizó con el programa informático Quanlynx, el cual lleva a cabo de forma automática la asignación de los picos (por comparación de los tiempos de retención), su integración, el cálculo de los factores de respuesta relativos, la recuperación, la relación isotópica, el ruido, el límite de detección, etc.

El método de cuantificación de PCDD/Fs y PCBs se denomina método de dilución isotópica, y su fundamento es similar al explicado previamente para el análisis de los 16 PAHs. En primer lugar, se calcula un factor de respuesta relativo para cada congénere (RRF_n), definido en la siguiente ecuación:

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

donde A_n y $A_m(^{13}C)$ corresponden a la suma de las áreas de los iones M1 y M2 del compuesto nativo (n) y marcado (m), respectivamente, y QA_n y $QA_m(^{13}C)$

corresponden a la cantidad de compuesto nativo y marcado, respectivamente. Estos factores se determinan mediante distintas soluciones comerciales de patrones de calibrado que contienen los compuestos nativos en concentraciones crecientes y los compuestos marcados con ^{13}C en concentración constante.

Una vez determinado el RRF_n de cada compuesto mediante el calibrado, y conociendo el área de los picos de compuesto y su patrón marcado correspondiente en la muestra, el cálculo de la cantidad de compuesto presente en una muestra se realiza con la siguiente ecuación:

$$m_n = \left(\frac{A_n}{A_m(^{13}\text{C})} \right)_{\text{en muestra}} \times \left(\frac{(m_m)_{\text{en LCS}}}{\text{RRF}_n} \right)$$

donde m_n es la cantidad de compuesto presente y $(m_m)_{\text{en LCS}}$ es la cantidad de compuesto marcado introducido en la muestra.

6.4.6. Análisis de clorofenoles, clorobencenos y PCDD/Fs en EMPA (Suiza)

De forma análoga a lo comentado en párrafos anteriores, las muestras procedentes de los muestreos realizados con el motor Liebherr (filtros de fibra de vidrio y adsorbente XAD-2) junto con los lavados de todas las piezas del dispositivo de muestreo se someten a extracción Soxhlet con tolueno durante 24 horas. Una vez finalizada la extracción, se concentra con rotavapor el extracto a la mitad del volumen inicial y, posteriormente, el extracto obtenido es dividido en tres partes: 80% para análisis de PCDD/Fs, 10% para análisis de clorofenoles y clorobencenos y 10% que se guarda como reserva.

Para el análisis de clorofenoles y clorobencenos se utilizó finalmente un 5% del extracto al cual se le añaden 10 μL de una dilución de patrón interno de 10

$\mu\text{g/mL}$ de clorobencenos y otra de clorofenoles que contienen los mismos compuestos marcados que los descritos en el apartado 6.4.4. Estos compuestos se utilizaron como patrones internos para la posterior cuantificación de clorobencenos y los clorofenoles en las muestras.

Previamente al paso de limpieza, se metilan las muestras con diazometano preparado in-situ a partir de etanol, etoxietanol, KOH saturada y nitrosulfonamida. Este paso consiste en derivatizar las muestras de forma que los clorofenoles cambien el hidrógeno del grupo $-\text{OH}$ por un grupo metilo ($-\text{CH}_3$) y se conviertan en cloroanisoles, ya que estos compuestos tienen una mejor separación cromatográfica que los clorofenoles.

Una vez hecha la derivatización, las muestras se pasan con hexano por una columna de gel de sílice 60 activada y sulfato de sodio anhidro para eliminar de las muestras otros compuestos que causarían interferencias en el análisis. El extracto limpio se concentra con ayuda del equipo Syncore® Polyvap de Büchi hasta un volumen de 0.5-1 mL y se continúa concentrando en un vial de cromatografía con corriente suave de N_2 hasta un volumen final de unos 50 μL .

Previamente al análisis se añaden 20 μL de 2,4,6-tricloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol metilado de 5 $\mu\text{g/mL}$ como patrón de recuperación para calcular la recuperaciones de los patrones internos tras el proceso de limpieza y concentración. Antes de comenzar los muestreos se añadió a todas las muestras una cantidad determinada de 3,4,5-tricloro[$^{13}\text{C}_6$]fenol y 1,2,3,5-tetracloro[$^{13}\text{C}_6$]benceno como patrones de muestreo para poder evaluar también las pérdidas totales producidas en los muestreos.

Para el análisis de los clorofenoles metilados y los clorobencenos, las muestras se analizaron en modo SIR por HRGC-HRMS en un MAT 95 (Thermo

Finnigan, Bremen, Germany) utilizando una columna cromatográfica Restek RTX5-Sil-MS (30 m x 0.25 mm). El software utilizado para la identificación de los compuestos fue el Xcalibur y la cuantificación se realizó con los factores de respuesta obtenidos previamente para cada uno de los compuestos.

Para el análisis de PCDD/Fs, al 80% del extracto se le añaden los patrones internos marcados y se concentra hasta un volumen final de 1 mL. Posteriormente, se somete a una limpieza con ácido sulfúrico (óleum) y se recoge la fase orgánica (hexano). Esta operación se repite un total de tres veces. Finalmente, se realiza la etapa de purificación equivalente a la comentada en el apartado 6.4.5. tras la que se recogen las PCDD/Fs en 40 mL de tolueno. Este extracto se concentra en rotavapor hasta un volumen de 1 mL y se transfiere a un vial de cromatografía en el que se continúa concentrando hasta un volumen final de 50-100 μ L. Por último, se añade el 1,2,7,8-Tetracloro[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzofurano como patrón de recuperación.

Al igual que en el caso de clorofenoles y clorobencenos, antes de comenzar los muestreos se añadió a todas las muestras una cantidad determinada de 1,2,3,4,6,7-Hexacloro[$^{13}\text{C}_{12}$]dibenzo-p-dioxina como patrón de muestreo para poder cuantificar las pérdidas totales producidas en los muestreos.

Para el análisis de PCDD/Fs, las muestras se analizaron en modo SIR por HRGC-HRMS en un MAT 95 (Thermo Finnigan, Bremen, Germany) utilizando una columna cromatográfica DB Dioxin (60 m x 0.25 mm). El software utilizado para la identificación de los compuestos fue el Xcalibur y la cuantificación se realizó con los factores de respuesta obtenidos previamente para cada uno de los compuestos.

7. RESULTADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.

Un esfuerzo total es una victoria completa”

Mahatma Gandhi

7. RESULTADOS

En este capítulo se recogen los resultados más importantes obtenidos en los diferentes estudios que componen esta tesis doctoral, así como la discusión de los mismos. En total se presentan tres trabajos publicados en revistas científicas de difusión internacional, dos trabajos aceptados para su publicación y otros dos en fase de preparación. A continuación, se listan las publicaciones y los trabajos aceptados para su publicación, los cuales se pueden consultar en el anexo I. En el anexo II se explican con mayor detalle los resultados correspondientes a los dos trabajos en fase de preparación.

- **Publicación I:** *“Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant”*.
R. Font, J. Moltó, A. Gálvez, M.D. Rey. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85, 268-275 (2009).
- **Publicación II:** *“Analysis of dioxin-like compounds formed in the combustion of tomato plant”*.
J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, M.D. Rey, A. Pequenín. Chemosphere 78, 121-126 (2010).
- **Publicación III:** *“Kinetics of olive oil pyrolysis”*.
R. Font, M.D. Rey. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 103, 181-188 (2013).
- **Trabajo I:** *“Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model”*.
R. Font, M.D. Rey, M.A. Garrido. Aceptado en Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

- **Trabajo II:** *“PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator”*.
M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Aceptado en Journal of Hazardous Materials.

7.1. PUBLICACIÓN I:

“Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant”.

R. Font, J. Moltó, A. Gálvez, M.D. Rey. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85, 268-275 (2009).

Los rastrojos de tomatera son un residuo que normalmente se quema en el campo. Como ya se ha comentado en apartados anteriores, esta quema incontrolada puede suponer un problema desde el punto de vista de la emisión de contaminantes. Por tanto, la recolección de este tipo de residuo para la explotación de su potencial energético puede ser interesante.

González y col. (2004; 2006) estudiaron la combustión de tres tipos de pellets, uno de ellos obtenido a partir de residuos de tomate, en una caldera de uso doméstico. Mangut y col. (2006) realizaron un estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de residuos procedentes de la industria de transformación del tomate. Sin embargo, no se encontraron en la bibliografía referencias relacionadas con el estudio cinético de la pirólisis y combustión de rastrojos de tomatera.

En este trabajo se realiza un estudio del comportamiento térmico de este tipo de biomasa para obtener información sobre su cinética de descomposición tanto en procesos de pirólisis como en procesos de combustión. Para ello se realizan TGs en atmósferas de N_2 , $N_2:O_2$ 4:1 y $N_2:O_2$ 9:1 tanto en condiciones dinámicas, con velocidades de calentamiento variando entre 5 y 60 K/min, como dinámicas+isotermas, con temperaturas finales abarcando un amplio

rango de temperaturas. En todos los casos la masa inicial de muestra es de unos 5 mg. Por otro lado, se realizan experimentos TG-MS con 10 mg de rastros a 30 K/min tanto en atmósfera de He como He:O₂ 4:1, y se sigue la evolución de distintos iones.

A partir de los datos experimentales se obtienen curvas de termogravimetría donde se representa la pérdida de peso frente a la temperatura, y además se representa el incremento de temperatura asociado al proceso para determinar si es exotérmico o endotérmico. Por otro lado, se representan las curvas DTG, que permiten identificar de forma más clara las distintas fracciones de descomposición.

En base a las gráficas de TG, DTG y TG-MS se observan 5 fracciones de descomposición en la pirólisis y 6 fracciones en la combustión. Se propone, por tanto, un modelo cinético de cinco reacciones independientes para la pirólisis y un modelo de diez reacciones para la combustión: cuatro reacciones independientes de pirólisis, dos en serie para la combustión del residuo carbonoso formado en pirólisis, dos reacciones competitivas de pirólisis oxidativa y dos últimas reacciones para dos fracciones minoritarias. Una vez planteadas las ecuaciones cinéticas, con las constantes cinéticas expresadas mediante la ecuación de Arrhenius, se resuelven por el método de Euler y se optimiza una función objetivo con la función Solver de Excel. Tras la optimización se obtienen los parámetros cinéticos de cada reacción: factor preexponencial (k_0), energía de activación (E_a) y orden de reacción (n). Es importante destacar que todos los experimentos se correlacionan a la vez, por lo que se obtiene un único conjunto de parámetros cinéticos.

A partir de estos resultados, se calculan las curvas TG teóricas y se representan junto a las experimentales observando que, en todos los casos,

ambas curvas se solapan o son muy próximas. Este hecho demuestra que la correlación realizada es buena.

De acuerdo a los parámetros cinéticos obtenidos, tanto en el proceso de pirólisis como en el de combustión, existe una primera fracción que descompone a 300-370 K y tiene una E_a baja en torno a 64-67 kJ/mol, correspondiéndose con la humedad de la muestra. Este valor es similar al propuesto por Leoni y col. (2001) para la cinética de deshidratación de muestras de *Pinus pinaster*. En el intervalo 470-600 K hay una segunda fracción con E_a 117-122 kJ/mol que se corresponde mayoritariamente con la hemicelulosa. Este valor obtenido para la E_a es próximo al propuesto para la hemicelulosa por otros investigadores (Font y col., 1991). Existe una tercera fracción que descompone en el intervalo 550-700 K y tiene una E_a de 144-240 kJ/mol que, según datos encontrados en la bibliografía (Antal y Varhegyi, 1995; Milosavljevic y Suuberg, 1995; Grønli y col., 1999), debe corresponder a la celulosa. La cuarta fracción descompone por encima de 800 K y tiene una E_a de 64-80 kJ/mol que corresponde principalmente a la lignina, como se ha propuesto en la bibliografía (Grønli y col., 2002). La quinta y última fracción descompone también por encima de 800 K, es muy poco significativa y debe corresponder a la descomposición de CaCO_3 . En el proceso de combustión existe, además, otra pequeña fracción que descompone a temperaturas más elevadas. La combustión del residuo carbonoso ocurre a 650 K y tiene una E_a entre 160 y 185 kJ/mol, valor similar al propuesto por otros investigadores (Haji-Sulaiman y Aroua, 1997).

7.2. PUBLICACIÓN II

“Analysis of dioxin-like compounds formed in the combustion of tomato plant”.
J. Moltó, R. Font, A. Gálvez, M.D. Rey, A. Pequenín. Chemosphere 78, 121-126 (2010).

Las condiciones de combustión no ideales que se dan en la quema al aire libre de los rastrojos producen hollín, partículas sólidas, CO, VOCs y compuestos semivolátiles entre los que se encuentran los PAHs, las PCDD/Fs y los PCBs. La información disponible relacionada con los contaminantes emitidos en este tipo de práctica es muy limitada. Sin embargo, es importante disponer de factores de emisión de dioxinas procedentes de la quema al aire libre para que la contribución de esta fuente al inventario total de dioxinas pueda ser mejor cuantificada. Una forma de disponer de estos datos, es realizar simulaciones con reactores a escala de laboratorio o en instalaciones de combustión que permiten quemar mayores cantidades de residuo.

Este estudio contribuye a minimizar la incertidumbre existente en cuanto a la emisión de compuestos en la quema al aire libre de rastrojos de tomatera. Para ello se realizan experimentos de combustión con rastrojos de tomatera en un reactor horizontal de laboratorio a dos temperaturas, 500 y 850°C, y en una estufa doméstica (temperatura en el punto de muestreo de 220°C) para determinar factores de emisión de CO, CO₂, hidrocarburos ligeros, PAHs, PCDD/Fs y PCBs similares a dioxinas. La masa de muestra utilizada en los experimentos llevados a cabo con el reactor es 150 mg mientras que en la estufa se queman en torno a 2 kg de rastrojos. Los compuestos generados son muestreados para su posterior análisis. Por otro lado, se analizan las PCDD/Fs y PCBs en la propia muestra de rastrojos y en las cenizas obtenidas en el experimento de la estufa.

En todos los experimentos el ratio $CO/(CO+CO_2)$ está en torno a 0.1, lo que indica condiciones de combustión similares por lo que a formación de óxidos de carbono se refiere. En cuanto a los hidrocarburos ligeros, se observa una mayor emisión en los experimentos realizados en el reactor a 500°C, y en todos los casos, experimentos a 500°C, 850°C y en la estufa doméstica, metano y etileno son los hidrocarburos con mayores rendimientos.

Del mismo modo, en el experimento a 500°C se obtiene una mayor emisión de PAHs aunque en todos los experimentos se identifican prácticamente los mismos PAHs, siendo naftaleno el obtenido en mayor cantidad. Esta tendencia fue también observada por Jenkins y col. (1996) en las emisiones de distintos residuos de biomasa.

Por lo que respecta a las PCDD/Fs encontradas en los rastrojos de tomatera, se obtiene un valor de 1.76 ng I-TEQ/kg siendo la OCDD y el OCDF los congéneres mayoritarios. El congénere que más contribuye a la toxicidad total es el 2,3,4,7,8-PeCDF. Martínez y col. (2000) observaron también esta tendencia en distintas muestras de vegetación.

En cuanto a las emisiones, el perfil de homólogos totales de PCDD/Fs obtenido en los experimentos a 850°C y en la estufa es similar y está dominado por los PCDFs. Gullett y col. (2006) obtuvieron el mismo perfil de homólogos en las emisiones de la quema de caña de azúcar. Sin embargo, el perfil obtenido para el experimento a 500°C es distinto y está dominado por las PCDDs. Los valores de PCDD/Fs obtenidos para los experimentos a 500, 850°C y en la estufa doméstica son 754, 105 y 0.26 ng I-TEQ/kg, respectivamente. Llama la atención el valor alto obtenido a 500°C, si bien debe remarcar que las condiciones fueron en defecto de oxígeno. A 850°C, a pesar de ese defecto de oxígeno, la emisión de dioxinas es menor debido a que probablemente las altas temperaturas favorecen las reacciones de

craqueo. Los valores obtenidos a 850°C y en la estufa están en el rango de los resultados publicados por otros autores para las emisiones de la quema de distintos residuos agrícolas (Ikeguchi y Tanaka, 2000; Scheleicher y col., 2002; Gullett y Touati, 2003; Gullett y col., 2006). El congénere que más contribuye a la toxicidad total en el experimento a 500°C es la 1,2,3,7,8-PeCDD mientras que a 850°C y en la estufa es el 2,3,4,7,8-PeCDF.

En cuanto a los PCBs, se sigue igualmente la tendencia de una mayor emisión a 500°C con respecto a 850°C y a la estufa doméstica. Los valores obtenidos son 7.66, 5.94 y 0.013 ng WHO-TEQ/kg, respectivamente.

En las cenizas obtenidas en el experimento de la estufa se obtiene 42 ng I-TEQ/kg para las PCDD/Fs y 2.6 ng WHO-TEQ/kg para los PCBs, siendo ambos valores superiores a los correspondientes obtenidos en la fase gas.

7.3. PUBLICACIÓN III

“Kinetics of olive oil pyrolysis”.

R. Font, M.D. Rey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103, 181-188 (2013).

La pirólisis es un proceso por el cual se puede convertir la biomasa en combustibles líquidos. Los aceites usados se pueden utilizar para obtener energía o combustibles por descomposición térmica (Maher y Bressler, 2007). Tanto la pirólisis de materiales triglicéridos (Maher y Bressler, 2007) como la descomposición pirolítica de aceite de girasol (Melo y col., 2011; Santos y col., 2011; Correia y col., 2012) han sido estudiadas por diversos investigadores. Sin embargo, no se han encontrado referencias sobre la cinética de la pirólisis del aceite de oliva y aceite de oliva usado.

En este trabajo se realiza un estudio cinético completo de la descomposición pirolítica del aceite de oliva. Para ello se realizan TGs con aceite de oliva virgen y aceite de oliva usado en atmósfera de N_2 , tanto en condiciones dinámicas, con velocidades de calentamiento que oscilan entre 5 y 20 K/min, como dinámicas+isotermas. La masa inicial de la muestra varía entre 1 y 5 mg. Por otro lado, se realizan TG-MS con 5 mg de aceite a 30 K/min en atmósfera de He para seguir la evolución de distintos iones y TG-IR con 12 mg de muestra a 30 K/min en atmósfera de N_2 midiendo la transmitancia desde 4000 a 600 cm^{-1} .

A partir de los datos experimentales se obtienen curvas de termogravimetría para cada uno de los experimentos donde se representa la pérdida de peso frente a la temperatura, y además se representa el incremento de temperatura asociado al proceso para determinar si es exotérmico o endotérmico. Por otro lado, se representan las curvas DTG, que permiten identificar de forma más clara las distintas fracciones de descomposición.

En base a las curvas de TG y DTG, se observa un solo pico de descomposición, una dependencia de la velocidad de descomposición con la masa inicial de aceite y que no queda residuo al final de los experimentos dinámicos.

Para obtener una correlación satisfactoria, se propone un modelo cinético de dos reacciones en serie y se plantean las ecuaciones cinéticas para cada una de ellas, expresando las constantes cinéticas mediante la ecuación de Arrhenius. Todos los experimentos dinámicos e isotermos, realizados tanto con aceite de oliva virgen como con aceite de oliva usado se correlacionan a la vez utilizando el método de Euler y realizando la optimización de una función objetivo con la función Solver de Excel.

Para poder reproducir la dependencia de la descomposición térmica con la cantidad inicial de muestra observada experimentalmente, se obtiene el factor preexponencial k_0 para cada una de las masas iniciales a la velocidad intermedia de calentamiento (10 K/min) y se introducen factores de corrección a este factor preexponencial para las velocidades 5 y 20 K/min. Por otro lado, se introducen factores de corrección a k_0 para el aceite de oliva usado.

A partir de los parámetros cinéticos optimizados se calculan las curvas TG teóricas y se representan junto a las experimentales, observando una muy buena coincidencia de ambas curvas.

De acuerdo a los parámetros cinéticos obtenidos, la reacción 1 ($E_a = 112$ kJ/mol y $n = 0.61$) representa un proceso de vaporización y descomposición, ya que esos valores se encuentran entre los publicados para procesos de vaporización (Hazra y col., 2002; Font y col., 2011; Font y col., 2012) y los correspondientes a una descomposición química. La reacción 2 ($E_a = 195$ kJ/mol y $n = 2.27$) representa un proceso de descomposición química.

De los resultados obtenidos en los experimentos TG-MS y TG-IR se aprecia la evolución de los distintos compuestos generados en las reacciones consideradas y se observa la existencia de dos procesos que ocurren casi a la misma vez. Esto parece confirmar los dos procesos considerados para la descomposición total de los aceites.

7.4. TRABAJO I

“Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model”.

R. Font, M.D. Rey, M.A. Garrido. Aceptado en Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.

Como se ha comentado en el apartado anterior, los aceites usados pueden utilizarse para obtener energía o combustibles por descomposición térmica (Maher y Bressler, 2007). Es importante realizar análisis térmicos de los aceites para predecir su comportamiento en sistemas de combustión reales. La cinética de combustión de estos combustibles da información sobre su comportamiento térmico. Tanto la descomposición térmica oxidativa de aceites vegetales, incluyendo en algunos casos el aceite de oliva, (Dweck y Sampaio, 2004; Kotti y col., 2009; Vecchio y col., 2009) como la cinética correspondiente han sido objeto de estudio por parte de otros investigadores (Santos y col., 2004; Souza y col., 2004; Vecchio y col., 2009).

En este trabajo se realiza un estudio cinético completo de la combustión de aceite de oliva virgen, aceite de oliva usado y aceite de fritura, determinando, además, la fracción másica de los volátiles generados en cada reacción. Para ello se realizan TGs con los tres tipos de aceites en atmósferas de $N_2:O_2$ 4:1 y $N_2:O_2$ 9:1, tanto en condiciones dinámicas, con velocidades de calentamiento entre 5 y 20 K/min, como dinámicas+isotermas. La masa inicial de muestra varía entre 1 y 10 mg. Los TGs en atmósfera $N_2:O_2$ 4:1 se realizan en dos equipos de termogravimetría para comprobar la reproducibilidad. Por otro lado, se hacen TG-MS con 5 mg de aceite a 30 K/min en atmósfera $He:O_2$ 4:1 y TG-IR con 12 mg de muestra a 30 K/min en atmósfera de aire.

A partir de los datos experimentales, se obtienen las curvas de TG representando la pérdida de peso frente a la temperatura. De forma paralela, se representa el incremento de temperatura asociado al proceso y las curvas

DTG para identificar de forma más clara las distintas fracciones de descomposición.

En base a las curvas TG, DTG, TG-MS y TG-IR se consideran cuatro fracciones de descomposición y se observa que todo el proceso de descomposición es exotérmico y que no queda residuo al final de los experimentos.

Se propone un modelo cinético de cuatro reacciones independientes, planteando para cada una de ellas las ecuaciones cinéticas correspondientes y expresando las constantes cinéticas con la ecuación de Arrhenius. Estas ecuaciones cinéticas se resuelven utilizando el método de Euler y la función de optimización Solver en Excel. El resultado de este proceso de cálculo son unos parámetros cinéticos optimizados a partir de los cuales se obtienen las curvas TG teóricas que se representan junto a las experimentales para comprobar la bondad de la correlación. Todos los experimentos se correlacionan con un mismo conjunto de parámetros cinéticos.

En base a estos parámetros cinéticos, la reacción 1A es la más importante contribuyendo con un 50% a la descomposición total. Las reacciones 1A y 1B tienen lugar en el intervalo 500-750 K, tienen una E_a en torno a 125 kJ/mol y un orden de reacción igual a 1.73 y 1.07, respectivamente. La reacción 1B corresponde a un proceso de vaporización y descomposición. Los parámetros cinéticos obtenidos para estas reacciones son comparables con los propuestos por Gouveia de Souza y col. (2004) y Santos y col. (2004) para la primera fracción de descomposición.

La reacción 2 tiene una energía de activación y orden de reacción altos, 389 kJ/mol y 3.31, respectivamente. La reacción 3 ($E_a = 240$ kJ/mol y $n = 1.04$) corresponde a la combustión del residuo carbonoso formado en las

anteriores reacciones, tal y como también apuntan los resultados del TG-MS y TG-IR.

El modelo propuesto se puede aplicar para el aceite de oliva virgen y para los aceites usados, tanto de oliva como de fritura.

7.5. TRABAJO II

“PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator”.

M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Aceptado en Journal of Hazardous Materials.

En los últimos años ha habido una creciente preocupación por los compuestos y partículas emitidas por los humos de escape de los motores diésel ya que contienen sustancias cancerígenas (IARC, 2012). Los motores de combustión interna son una fuente importante de contaminantes entre los que se incluyen las PCDD/Fs (Ryan y Gullett, 2000; Chang y col., 2004). Muchos investigadores han desarrollado distintos métodos de muestreo de las emisiones procedentes de vehículos para estimar factores de emisión de dioxinas (Ryan y Gullett, 2000; Kim y col., 2003; Chang y col., 2004; Heeb y col., 2007; Deng y col., 2011). Sin embargo, los datos publicados difieren mucho entre sí debido a las diferentes condiciones de muestreo y a su difícil reproducibilidad. No se han encontrado referencias sobre análisis de dioxinas en vehículos ligeros durante la conducción y sólo se ha encontrado un artículo en el que se dan factores de emisión de dioxinas de un grupo electrógeno.

En este trabajo se analizan las dioxinas emitidas por tres vehículos diésel (dos furgonetas y un turismo) durante la conducción y por un grupo electrógeno. Para ello, se llevan a cabo muestreos siguiendo el método 23 A de la US EPA los cuales, en el caso de los vehículos, se realizan en carretera. En el caso del

turismo, se hace un muestreo con el catalizador de oxidación (DOC) y otro sin el catalizador para evaluar el efecto de éste.

Los factores de emisión obtenidos en el caso de los vehículos son altos y varían entre 7.9-12, 0.71-0.78 y 0.46-1.3 ng I-TEQ/km para las furgonetas y el turismo, respectivamente. Estos valores son del mismo orden o algo superiores a los valores más altos encontrados en la bibliografía: 1.3-9.5 ng I-TEQ/km (Larssen y col., 1990), 0.72-9.5 ng I-TEQ/km (Oehme y col., 1991), 0.91 ng I-TEQ/km (Chuang y col., 2010) y 1.7 ng I-TEQ/km (Chuang y col., 2011).

En todos los casos, tanto la concentración encontrada de PCDDs como su contribución a la toxicidad total es superior a la de los PCDFs. En los muestreos con el turismo, se observa que el DOC reduce las emisiones de dioxinas en un 65 %.

En cuanto a los congéneres que más contribuyen a la toxicidad total destacan 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD y 2,3,4,7,8-PeCDF para la primera furgoneta, y 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 2,3,7,8-TCDD y 2,3,4,7,8-PeCDF para la segunda furgoneta. Varios autores (Gullett y Ryan, 2002; Kim y col., 2003; Chuang y col., 2010; Deng y col., 2011) han publicado que 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD son los congéneres que más contribuyen a la toxicidad total. Sin embargo, no se han encontrado referencias sobre las HxCDDs. En el caso del turismo con DOC, los congéneres que más contribuyen a la toxicidad total son 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD y 2,3,4,7,8-PeCDF, y sin DOC 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF y 1,2,3,7,8,9-HxCDF.

Los factores de emisión obtenidos en el caso del grupo electrógeno varían entre 31-78 pg I-TEQ/Nm³, valores superiores a los publicados por Geueke y col. (1999). Al igual que ocurre en el caso de los vehículos, las PCDDs dominan

a los PCDFs. Los congéneres que más contribuyen a la toxicidad total son 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD y 2,3,4,7,8-PeCDF.

El sistema utilizado permite medir las emisiones de PCDD/Fs bajo condiciones de conducción reales y representativas, y, por tanto, puede ser apropiado para estimar factores de emisión de dioxinas en vehículos ligeros y turismos.

7.6. TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN I

“Emissions from pyrolysis and combustion of waste vegetable oil”.

El aceite vegetal usado es un residuo abundante y particularmente contaminante que se genera en las industrias, comercios y en el ámbito doméstico. En España se estima que se generan alrededor de 180 millones de litros de aceite vegetal usado. Este aceite puede emplearse para la producción de biodiésel, jabones, comida para animales o incluso puede usarse directamente como combustible.

No se han encontrado referencias sobre estudios de emisiones en la pirólisis y combustión de aceites de fritura. Por tanto, como continuación y complemento a la investigación desarrollada en las publicaciones III y IV, se estudia la descomposición térmica del aceite de fritura en atmósferas de N₂ y aire a 500 y 850°C en el reactor horizontal de laboratorio para determinar los productos generados, prestando especial atención a la emisión de PAHs, CBs, CPs, PCDD/Fs y PCBs. La masa de aceite empleada en los experimentos es aproximadamente 80 mg, excepto en los experimentos realizados para el posterior análisis de PCBs y PCDD/Fs en los que se utiliza alrededor de 0.85 g.

En cuanto a la emisión de hidrocarburos ligeros, se observa que los mayores rendimientos corresponden a etileno, metano, benceno y propileno, en ese

orden. Los compuestos semivolátiles detectados, sin considerar los PAHs y los compuestos clorados que se comentarán más adelante, se pueden clasificar en hidrocarburos alifáticos, compuestos monoaromáticos sustituidos y compuestos oxigenados. Tanto en el caso de los volátiles como de los semivolátiles, la combustión a alta temperatura consigue destruir prácticamente todos los compuestos.

Por lo que respecta a los 16 PAHs considerados como prioritarios por la US EPA, el nivel máximo de emisión se obtiene en pirólisis a 850°C, tendencia también observada por Aracil y col. (2005). En todos los experimentos, el naftaleno es el compuesto obtenido en mayor cantidad.

Los valores de emisión obtenidos para los clorobencenos y clorofenoles son bajos. En el caso de los clorobencenos, el mayor rendimiento se obtiene en combustión a 500°C con 8.2 ppm. El monoclorobenceno es el congénere que presenta una mayor abundancia en todas las condiciones. En cuanto a los clorofenoles, solo se detectan en los experimentos de combustión y se obtiene una mayor cantidad a 500°C, con 10.5 ppm. En la distribución de congéneres, predominan los mono-, di- y triclorofenoles.

Por lo que se refiere a los PCBs y las PCDD/Fs, no se presentan resultados de la pirólisis a 850°C por no ser satisfactorios. Para ambos tipos de compuestos, se obtienen emisiones bajas y no se observa una diferencia significativa en las emisiones totales (pg/g) entre pirólisis y combustión a 500°C. En el caso de los PCBs, los compuestos mayoritarios son el PCB-118, PCB-105 y PCB-77. Sin embargo, los que más contribuyen a la toxicidad total son el PCB-126 y PCB-169. La emisión total de PCBs oscila entre 0.12-0.41 pg WHO-TEQ/g. Para las PCDD/Fs, los congéneres que presentan una mayor abundancia son la OCDD y el OCDF, y los que más contribuyen a la toxicidad total son 1,2,3,7,8-PeCDD,

2,3,7,8-TCDD y 2,3,4,7,8-PeCDF. La emisión total de dioxinas varía entre 2.5 y 4.4 pg WHO-TEQ/g.

7.7. TRABAJO EN FASE DE PREPARACIÓN II

“Effect of fuels and an iron-catalyzed diesel particle filter on diesel engine chlorinated compound emissions”.

Las emisiones de humo, partículas, SO_x, PAHs y PCDD/Fs que provocan los motores diésel son desde hace tiempo motivo de preocupación (Lin y col., 2011). Se han hecho muchos avances en las tecnologías de motores y convertidores para reducir las emisiones de los motores diésel. La búsqueda de combustibles alternativos así como la presencia de dispositivos efectivos de tratamiento de los gases de escape se han convertido en factores determinantes en este contexto (Agarwal, 2007). Por un lado, los biocombustibles ofrecen la oportunidad de reducir estas emisiones sin la necesidad de realizar las caras modificaciones en el motor (Kegl, 2011). Por otro lado, los filtros de partículas diésel (DPF) catalíticos son una tecnología eficiente para eliminar las emisiones de hollín y partículas que se forman en la combustión de los combustibles fósiles (Heeb y col., 2008).

En este estudio, se investiga por primera vez el efecto de un filtro de partículas y del tipo de combustible (diésel, biodiésel y diésel dopado con potasio) en las emisiones de clorobencenos, clorofenoles y PCDD/Fs producidas por un motor diésel. Los muestreos se realizaron con un motor Liebherr para vehículos pesados con inyección directa siguiendo el ciclo de prueba 8178/4 C1 de ocho etapas de la ISO.

Por lo que respecta a los clorobencenos y clorofenoles, el filtro aumenta la emisión de este tipo de compuestos en todos los casos. Este efecto es mucho

más pronunciado cuando el combustible utilizado es biodiésel y diésel con potasio (K-diésel), resultando además en ambos casos en una mayor emisión de CBs y CPs comparado con el diésel. Los grupos de congéneres mayoritarios son los monoclorofenoles y el monoclorobenceno aunque los diclorobencenos son también importantes para el biodiésel y el K-diésel. Los congéneres más abundantes son el 2-clorofenol, monoclorobenceno y 1,2-diclorobenceno. En cuanto al efecto del tiempo de utilización del filtro, no se observa una tendencia clara. Llama la atención, sin embargo, que los perfiles obtenidos para la emisión de CBs y CPs con el biodiésel y el K-diésel son muy similares.

En cuanto a la emisión de PCDD/Fs con el tiempo de utilización del filtro, no existe una tendencia clara, tal y como sucede con los CBs y CPs. Por otro lado, el perfil de emisión obtenido para el diésel difiere significativamente con el obtenido para los otros dos combustibles. En el caso del diésel, los homólogos hepta- y octaclorados son los más abundantes mientras que para el biodiésel y el K-diésel son los pentaclorofuranos.

En cuanto al efecto del DPF, es destacable que en todos los casos el filtro causa una reducción de la emisión de los homólogos hepta- y octaclorados mientras que produce un aumento de las emisiones de los tetra- y pentaclorados. Por lo general, la reducción es más marcada para las PCDDs y el aumento para los PCDFs. Este aumento producido en los tetra- y pentaclorofuranos es mucho más importante cuando se usa biodiésel y K-diésel. El efecto global del filtro suele ser un aumento de las emisiones de PCDD/Fs tanto en términos absolutos (pg/Nm^3) como en términos de toxicidad ($\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$).

Por lo que al efecto del combustible se refiere, tanto el biodiésel como el K-diésel aumentan la emisión de PCDD/Fs de forma considerable, tanto en

términos absolutos (pg/Nm^3) como en términos de toxicidad ($\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$). Este aumento afecta a los homólogos tetra- a hexaclorados y es mucho más significativo para los PCDFs.

Por último, en cuanto a factores de emisión en términos de toxicidad los congéneres que más contribuyen son, de forma general, 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD y 1,2,3,7,8-PeCDD.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

8. CONCLUSIONES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad
y la energía atómica: la voluntad”*

Albert Einstein

8. CONCLUSIONES

Considerando los resultados expuestos a lo largo de la memoria y en los anexos I y II, se destacan las siguientes conclusiones:

- Se ha propuesto un modelo cinético de pseudorreacciones globales para la degradación térmica de los rastrojos de tomatera y del aceite de oliva tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa. Si bien cada una de las reacciones implicadas en los modelos incluye un conjunto de reacciones, y por tanto éstos no indican el mecanismo detallado de la degradación térmica del material, estos modelos tienen la ventaja de su simplicidad frente a otros modelos mecanísticos más complicados de implementar.
- Tanto para la pirólisis y combustión de los rastrojos de tomatera de forma conjunta, como para la pirólisis y la combustión del aceite de oliva de forma independiente se ha logrado obtener, en cada caso, un único conjunto de parámetros cinéticos capaz de correlacionar todos los datos experimentales obtenidos en distintas atmósferas de reacción y velocidades de calefacción.
- En el estudio cinético del aceite de oliva se ha realizado, además, un análisis de la influencia de la masa inicial de muestra en las curvas TG. Se ha visto que cuanto mayor es la masa inicial de muestra más desplazadas están las curvas TG hacia temperaturas mayores.
- Los modelos cinéticos obtenidos para el aceite de oliva pueden ser aplicables a aceites vegetales usados.

- En cuanto a las emisiones de la combustión de los rastrojos de tomatera, metano y etileno son los hidrocarburos ligeros con mayores rendimientos. El naftaleno es el hidrocarburo aromático policíclico obtenido en mayor cantidad. El máximo valor de PCDD/Fs emitidas es 754 ng I-TEQ/kg y se obtiene en el reactor de laboratorio a 500°C.
- Se ha propuesto una metodología innovadora para el muestreo de las emisiones de PCDD/Fs en vehículos ligeros durante la conducción.
- Los vehículos analizados han mostrado ser una fuente importante de dioxinas bajo las condiciones estudiadas. Sin embargo, no está claro hasta qué punto este estudio limitado es representativo de las emisiones de PCDD/Fs de la flota de vehículos diésel.
- Los grupos electrógenos contribuyen también de forma importante al nivel de PCDD/Fs emitidas a la atmósfera.
- Se han identificado más de doscientos compuestos en la pirólisis y combustión a dos temperaturas de aceite de fritura. Estos compuestos se han agrupado en: gases, compuestos volátiles (hidrocarburos ligeros alifáticos y monoaromáticos) y compuestos semivolátiles (hidrocarburos monoaromáticos sustituidos, hidrocarburos poliaromáticos, hidrocarburos alifáticos, compuestos oxigenados y compuestos clorados).
- El nivel máximo de emisión de PAHs en los experimentos con aceite de fritura se obtiene a 850°C en pirólisis y, en todos los casos, el

naftaleno es el compuesto mayoritario. Las emisiones de CBs y CPs son bajas. El monoclorobenceno es el congénere que presenta una mayor abundancia en todas las condiciones y los clorofenoles solo se detectan en los experimentos de combustión, predominando los mono-, di- y triclorofenoles. Del mismo modo, las emisiones de PCBs y PCDD/Fs son bajas y no se observa una diferencia significativa en las emisiones totales (pg/g) entre pirólisis y combustión. Para los PCBs la emisión oscila entre 0.12-0.41 pg WHO-TEQ/g y para las PCDD/Fs entre 2.5 y 4.4 pg WHO-TEQ/g.

- Se ha investigado el efecto de un filtro de partículas diésel catalítico y del tipo de combustible (diésel, biodiésel y diésel dopado con potasio) en las emisiones de CBs, CPs y PCDD/Fs producidas por un motor Liebherr diésel para vehículos pesados. El filtro aumenta la emisión de CBs y CPs en todos los casos. Este efecto es mucho más pronunciado cuando el combustible utilizado es biodiésel y diésel con potasio, resultando además en ambos casos en una mayor emisión de CBs y CPs comparado con el diésel.
- En cuanto a la emisión de PCDD/Fs del motor Liebherr, en todos los casos el filtro causa una reducción de la emisión de los homólogos hepta- y octaclorados mientras que produce un aumento de las emisiones de los tetra- y pentaclorados. Este aumento es mucho más importante cuando se usa biodiésel y K-diésel. El efecto global del filtro suele ser un aumento de las emisiones de PCDD/Fs tanto en términos absolutos (pg/Nm³) como en términos de toxicidad (pg I-TEQ/Nm³).

Conclusiones

- En las condiciones estudiadas, las emisiones de PCDD/Fs tanto en términos absolutos (pg/Nm^3) como en términos de toxicidad ($\text{pg I-TEQ}/\text{Nm}^3$), las emisiones de CBs y CPs son superiores cuando se utiliza biodiésel y diésel con potasio.
- En cuanto a la emisión de CBs, CPs y PCDD/Fs con el tiempo de utilización del filtro, no existe una tendencia clara.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9. CONCLUSIONS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

9. CONCLUSIONS

Based on the results presented throughout this thesis the following conclusions can be drawn:

- A kinetic model of pseudo-reactions has been proposed for the thermal degradation of the tomato plant and olive oil, in both inert and oxidative atmospheres. While each of the reactions involved in the models in reality comprises a set of reactions, and therefore do not reveal the detailed mechanism underlying the thermal degradation of the material, they have the advantage of simplicity relative to more difficult to implement mechanistic models.
- A single set of kinetic parameters has been obtained for correlation of all the experimental data obtained under different reaction conditions and for different heating rates; simultaneously in the case of pyrolysis and combustion of tomato plant waste, and independently in the case of pyrolysis and combustion of olive oil.
- In the kinetic study of olive oil an analysis has been done to investigate the influence of the initial sample mass on TG curves. It has been shown that a greater initial sample mass translates into TG curves that are shifted more towards higher temperatures.
- Kinetic models obtained for olive oil may be applicable to waste vegetable oils.

Conclusions

- Methane and ethylene are the light hydrocarbons of highest yield among the emissions from the combustion of tomato plant waste. Naphthalene is the polycyclic aromatic hydrocarbon obtained in the greatest amount. The maximum value of emitted PCDD/Fs – 754 ng I-TEQ/kg – is obtained in the laboratory reactor at 500°C.
- An innovative method for sampling PCDD/Fs in running light duty vehicles has been proposed.
- The vehicles investigated have shown to be an important source of dioxins under the conditions studied. However, it is not clear to what extent this limited study is representative of PCDD/F emissions from the on-road light-duty diesel population.
- Power generators should also be considered as important contributors to the levels of PCDD/Fs emitted into the atmosphere.
- More than two hundred compounds have been identified in the pyrolysis and combustion of waste cooking oil at two temperatures. These compounds have been classified into: gases, volatile compounds (aliphatic and monoaromatic light hydrocarbons), and semivolatile compounds (substituted monoaromatic hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, oxygenated compounds and chlorinated compounds).
- PAH emissions in the experiments carried out on waste cooking oil peak at 850°C during pyrolysis. Naphthalene is the main contributor in all cases. Emissions of CBs and CPs are low. Monochlorobenzene is

the most abundant congener under all conditions and chlorophenols are only detected in combustion experiments, with mono-, di- and trichlorophenols being the most prevalent congeners. PCB and PCDD/F emissions are also low and no significant differences are observed in total emissions (pg/g) between pyrolysis and combustion. For PCBs emission ranges from 0.12 to 0.41 pg WHO-TEQ/g and for PCDD/Fs between 2.5 and 4.4 pg WHO-TEQ/g.

- The effects of a DPF and the fuel type (diesel, biodiesel and K-doped diesel) on the emissions of CBs, CPs and PCDD/Fs from a Liebherr heavy-duty diesel engine have been investigated. In all cases, the DPF enhances the emission of CBs and CPs. This effect is much more marked when biodiesel and K-doped diesel are used. In both cases CB and CP emissions are higher than with conventional diesel.
- As for PCDD/F emissions from the Liebherr engine: the filter produces, in all cases, a reduction in the emissions of the hepta- and octa-chlorinated homologues whereas it increases the emissions of the tetra- and penta-chlorinated homologues. This increase is much more relevant in the cases of biodiesel and K-doped diesel. The overall effect of the filter is usually to increase emissions of PCDD/Fs in both absolute terms (pg/Nm³) and in terms of toxicity (pg I-TEQ/Nm³).
- Under the conditions studied, PCDD/F emissions are higher in both absolute terms (pg/Nm³) and in terms of toxicity (pg I-TEQ/Nm³), as are CB and CP emissions, when biodiesel and K-doped diesel are used.

- As concerns the emissions of CBs, CPs and PCDD/Fs as a function of filter operating time: no clear trend is observed.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

10. OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

10. OTRAS CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS

Además de las publicaciones y trabajos realizados para la elaboración de esta tesis, la autora presenta otras publicaciones que se enumeran a continuación:

- Conesa, J.A., Rey, L., Egea, S., Rey, M.D. (2011). *“Pollutant formation and emissions from cement kiln stack using a solid recovered fuel from municipal solid waste”*. Environ. Sci. Technol. 45, 5878-5884.
- Rey, M.D., Font, R., Aracil, I. (2013). *“Biogas from MSW landfill: Composition and determination of chlorine content with the AOX (adsorbable organically bound halogens) technique”*. Energy 63, 161-167.

Por otro lado, es coautora de los siguientes capítulos de libro:

- *“Estrategias para fomentar el interés por la ciencia y la tecnología”*. Gómez, A., Carratalá, A., Font, A., García, J.C., Gomis, V., Olaya, M.M., Prieto, J.M., Saquete, M.D., García, M., Rey, M.D., Benavent, J.M., Gómez-Rico, P., Menargues, S., Torró, R.M., y col. *Diseño de acciones de investigación en docencia universitaria*. Editorial ICE/Vicerrectorado de Estudios e Innovación Educativa, Universidad de Alicante, 2013. ISBN: 978-84-695-6638-1.
- *“IV Red de diseño de estrategias UA-centros de secundaria para fomentar el interés y conocimiento de disciplinas científico-técnicas”*. Gómez, A., Carratalá, A., Font, A., García, J.C., Gomis, V., Olaya, M.M., Prieto, J.M., Saquete, M.D., García, M., Rey, M.D. *La producción científica y la actividad de innovación docente en proyectos de redes*.

Editorial ICE/Vicerrectorado de Estudios e Innovación Educativa,
Universidad de Alicante, 2013. ISBN: 978-84-695-9336-3.

Las contribuciones a congresos se enumeran a continuación.

- *“Emissions from pyrolysis and combustion of waste vegetable oil”*. M.D. Rey, M.A. Garrido, A.I. Moreno, R. Font. Póster. 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, Birmingham (Reino Unido).
- *“PCDD/F formation in catalytic diesel particle filters: New risks with biofuels”*. N. Heeb, M. Zennegg, R. Haag, M.D. Rey, C. Seiler, P. Schmid, A. Wichser, A. Ulrich, P. Honegger, K. Zeyer, L. Emmenegger, Y. Zimmerli, S. Bürki, J. Czerwinski, M. Kasper, A. Mayer. Póster. 17th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, 2013, Zürich (Suiza).
- *“Analysis of halogenated compounds in landfill gas”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Póster. IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y COPs, 2013, Alicante (España).
- *“Effect of diesel particle filters and fuel on diesel engine PCDD/F emissions”*. M.D. Rey, M. Zennegg, R. Haag, P. Honegger, S. Bürki, J. Czerwinski, N. Heeb. Póster. IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y COPs, 2013, Alicante (España).
- *“Kinetics of olive oil pyrolysis”*. R. Font, M.D. Rey. Póster. 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, Linz (Austria).
- *“Determination of the chloride content in biogas with AOX technique”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Póster. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2011, Bruselas (Bélgica).

- *“Emissions of PCDD/Fs from a power generator”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Póster. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2011, Bruselas (Bélgica).
- *“Analysis of PCDD/Fs in the emissions of a diesel vehicle”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Oral. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2011, Bruselas (Bélgica).
- *“Análisis de PCDD/Fs en las emisiones de un vehículo diésel y un grupo electrógeno”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil, P. Blasco. Oral breve y póster. III Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y COPs, 2011, Santander (España).
- *“Emisiones de PCDD/Fs de un vehículo diésel y un grupo electrógeno”*. M.D. Rey, R. Font, I. Aracil. Póster. XIII Congreso Nacional de Ingeniería Química, 2010, Madrid (España).
- *“Estudio de las emisiones en la utilización de biodiésel como combustible alternativo en motores de combustión interna”*. M.D. Rey, R. Font. Oral. I Congreso de estudiantes de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante, 2010, Alicante (España).
- *“Hazardous air pollutants from combustion and pyrolysis of tomato plant”*. R. Font, M.D. Rey, J. Moltó, A. Gálvez. Póster. 11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering, 2008, Barcelona (España).
- *“Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomatoes plant”*. R. Font, J. Moltó, A. Gálvez, M.D. Rey. Póster. 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, Lanzarote (España).
- *“Security in work equipments used in the laboratory sessions of chemical engineering experimentation”*. P. Varó, J. Fernández, M.D.

Rey. Póster. 6th ANQUE International Congress of Chemistry, 2006, Tenerife (Spain).

Además, ha sido miembro del comité organizador de los siguientes congresos:

- IV Reunión Nacional de Dioxinas, Furanos y COPs, 2013, Alicante (España).
- 20th International Conference on Toxic Organic Compounds, 2009, Alicante (España).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO I: PUBLICACIONES Y TRABAJOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap

Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant

R. Font, J. Moltó, A. Gálvez*, M.D. Rey

Department of Chemical Engineering, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2008

Accepted 21 November 2008

Available online 27 November 2008

Keywords:

Pyrolysis

Combustion

Tomato plant

Kinetics

ABSTRACT

A kinetic study of the thermal decomposition of tomato plant has been carried out under different conditions by TG and TG–MS. A total of 24 experiments were performed in a nitrogen atmosphere (pyrolysis runs) and also in an oxidative atmosphere with two different oxygen concentrations (10% and 20% oxygen in nitrogen). Dynamic runs and dynamic + isothermal runs have been carried out to obtain many data of decomposition under different operating conditions.

A scheme of five independent reactions for pseudocomponents has been proposed for the pyrolysis process, although only three fractions have proved to be significant, comparing the weight fractions of volatiles evolved with the hemicellulose, cellulose and lignin content of the plant. For the combustion runs, four new reactions have been added: two competitive oxidation reactions for the cellulose and lignin, and two combustion reactions of the carbonaceous residue obtained from pyrolysis. The kinetic parameters have been calculated by integration of the differential equations and minimizing the differences between the experimental and calculated values. It is important to emphasize that the same set of parameters has been proposed for the pyrolysis and combustion runs, and which do not depend on either the heating rate in dynamic runs or whether the run is carried out in a dynamic or isothermal mode. The influence of the oxygen pressure has been also discussed.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Tomato plant is an agricultural waste that is normally decomposed and burnt on the field. Burning can be a problem due to the generation of pollutants that can be introduced in the feeding chain through the new plants, so logically recollection of these wastes and the exploitation of their energetic potential can be interesting.

Gonzalez et al. [1,2] studied the combustion of three types of pellets, one of them from tomato residue in boilers for domestic use. Mangut et al. [3] carried out a thermogravimetric study of the thermal decomposition of residues from the tomato processing industry: peels, seeds and peels + seeds. They considered 13 fractions, obtaining for each one of them the corresponding kinetic parameters of the thermal decomposition. Müller-Hagedorn and Bockhorn [4] studied the behaviour of two types of maize plants in low temperature pyrolysis, considering the kinetic parameters of the maize plant and those obtained from the hemicellulose, cellulose and lignin. No references have been found in literature concerning the pyrolysis and combustion of tomato plants and the

references to other plants are scarce, so the contribution of this paper can be important.

2. Experimental

2.1. Raw material

The sample employed in this study was tomato plant obtained from the Alicante area (Spain). The material was milled to an average size of 1 mm. Table 1 presents the elemental and moisture analysis of the material studied. The elemental analysis of the main components was carried out in a PerkinElmer 2400 and the ash residue was obtained by calcination at 850 °C. The moisture content was determined by the weight loss at 105 °C for 12 h. Chlorine was measured (semiquantitative determination) using an automatic sequential spectrometer X-ray Fluorescence model TW 1480. Solubilized-ethanol, hemicellulose, cellulose and lignin contents were also determined for this materials [5–8]. The samples used for the TG runs were dried and kept under 4° C in a freezer. Previously to the runs, the samples were in contact with atmospheric air, so they may have taken some humidity from the environment, making the value different.

* Corresponding author. Tel.: +34 96 590 3546; fax: +34 96 590 3826.
E-mail address: ara.galvez@ua.es (A. Gálvez).

Table 1

Characteristics of the material used.

Moisture (wt.%)	16.6
Composition on dry basis	
C (wt.%)	38.3
H (wt.%)	5.2
N (wt.%)	2.7
S (wt.%)	1.1
Ash content (wt.%)	11.6
O % by difference (wt.%)	41.1
Cl (wt.%)	8.96
Ethanol extract (wt.%)	5.1
Hemicellulose (wt.%)	28.8
Cellulose (wt.%)	39.1
Lignin (wt.%)	12.1

2.2. Thermobalance

A Mettler Toledo thermobalance model TGA/SDTA851e/LF/1600 with TG–DTA was used to carry out the TG experiments. This apparatus has a horizontal furnace and a parallel-guided balance. The position of the sample has no influence in the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The sample temperature was measured with a sensor placed just under the sample holder.

For the pyrolysis runs, the atmosphere used was N₂. Two atmospheres were used in the presence of oxygen: N₂:O₂ 4:1 (20% O₂) and N₂:O₂ 9:1 (10% O₂). The flow rate was 100 ml min⁻¹.

Dynamic experiments were carried out at different heating rates between 5 and 60 K min⁻¹, from ambient temperature to a final temperature higher than 1000 K, covering in this way an extensive range of decomposition. Dynamic + isothermal experiments started with a constant heating rate until the set temperature was obtained, and then the final temperature was maintained constant throughout the pyrolysis or combustion process for a long period of time. The final temperatures for the isothermal + dynamic runs were selected inside an extensive interval of temperatures, considering those where the decomposition rates in dynamic runs were high. The weight of sample used was around 5 mg, and under these conditions, it was tested with many different materials with strongly endo or exothermic decomposition processes that the heat transfer effect was very small.

An experiment with a heating rate of 5 K min⁻¹ using Avicel PH-105 microcrystalline cellulose was carried out additionally. The kinetic values obtained showed good agreement with the results presented by Grønli et al. [9] in their round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. This experiment was used to check the good performance of the thermobalance.

The TG/MS runs were carried out in the same thermobalance previously indicated coupled to a Thermostar GSD301T Pfeiffer Vacuum MS apparatus with the following operating conditions: weight sample around 10 mg, heating rate 30 K min⁻¹, ionization 70 eV, SIR (selected ion recording) detection of several ions (*m/z*): 4, 13–18, 25–32, 35–46 and the following ions in another run: 4, 32, 43–46, 50–52, 55–58, 60, 65, 68, 73, 78, 91, 96, 105, 106. In the TG/MS experiments, the gases employed were He and He:O₂ (4:1). It was tested that the very small oxygen concentration in the helium used can cause a small oxidation of the sample and/or the volatiles evolved. The response of the different ions was divided by that of helium (*m/z* = 4) and subtracted from that corresponding to the beginning of the run.

3. Results and discussion

3.1. Experimental results

Fig. 1 shows the TG plots for tomato plant pyrolysis (nitrogen) at heating rates of 5, 10, 20 and 60 K min⁻¹. In the Figure, the

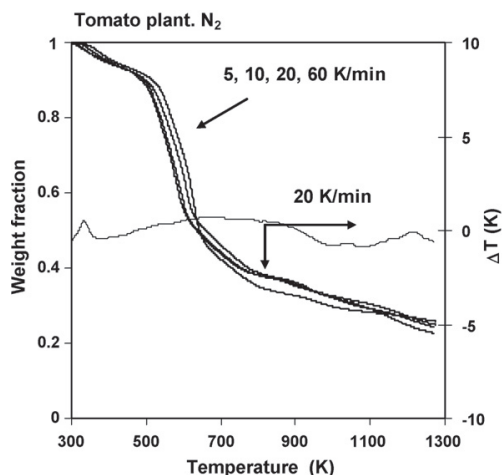


Fig. 1. Tomato plant pyrolysis at 5, 10, 20 and 60 K min⁻¹. Experimental curves (the calculated curves overlap the experimental ones).

weight fraction represents the residual weight fraction of the solid, sum of the residue formed and the non-reacted initial solid. For a run, the DTA results are also plotted on the right Y-axis in a logical scale, from –10 K for a strongly endothermic process to +10 K corresponding to a strongly exothermic process. It can be observed that there are small variations of temperature. The high percentage of inorganic material in the sample can make the variation due to the vaporization of the humidity be small.

Fig. 2 shows the TG and DTG curves for a run which provide more information about the fractions that can be taken into account in the decomposition. It can be observed that there is an initial small peak, a wide band as a result of the overlapping of at least three fractions and finally another small peak.

Fig. 3 shows the intensities of some ions in a TG/MS run in He, corresponding to H₂O (*m/z* 18), CO₂ (*m/z* 44), CO (*m/z* 28) and CH₄ (*m/z* 15, corresponding to CH₃⁺; the evolution of the ions 12, 13, 15 and 16 are similar). The variation of the weight loss can also be observed. For the water, there is an initial peak, due to the

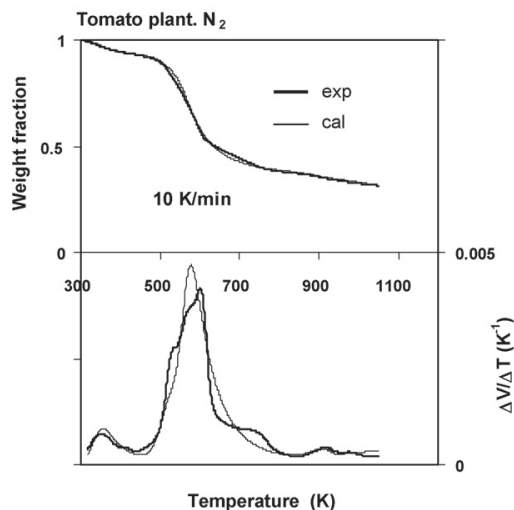


Fig. 2. Weight fraction and its derivative from a pyrolysis run.

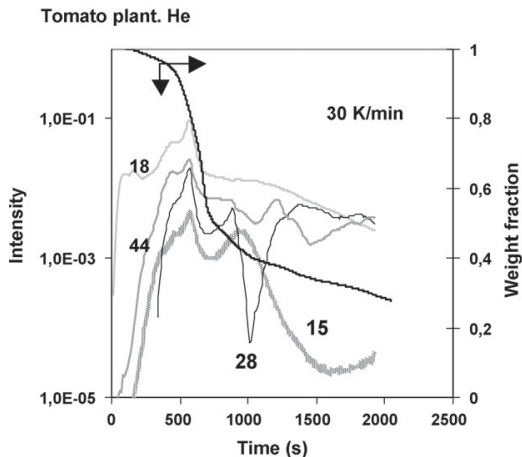


Fig. 3. Variation of ions (m/z 15 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (CO) and 44 (CO_2)) in a pyrolysis TG-MS run (He atmosphere).

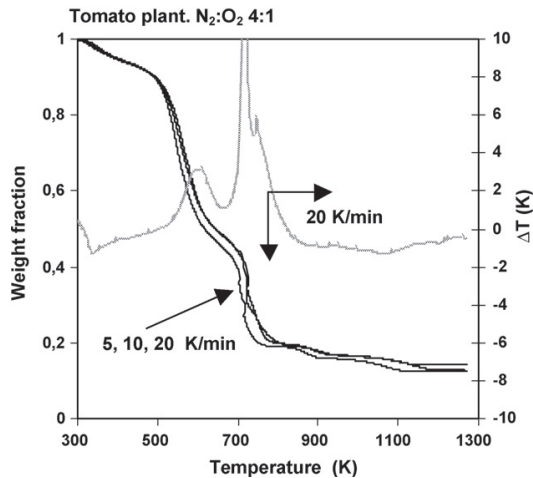


Fig. 5. Tomato plant combustion at 5, 10 and 20 K min^{-1} . Experimental curves (the calculated curves overlap the experimental ones).

humidity of the sample, and then the overlapping of different fractions in a wide band is observed.

Five dynamic + isothermal experiments were carried out for the pyrolysis of the sample. These experiments started with a heating rate until the desired temperature was reached, and then the final temperature was maintained constant throughout the pyrolysis process. Fig. 4 shows the experimental values for these five runs.

Fig. 5 shows the experimental TG plots of combustion runs ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1) at three heating rates (5, 10, 20 K min^{-1}). The ΔT corresponding to the DTA analysis is also plotted and an initial small endothermic peak (evaporation of the humidity) is observed, afterwards, a small exothermic peak appears due to oxidative pyrolysis, and later, there is a significant exothermic process in the last part of the decomposition due to the combustion of char or carbonaceous residue.

Fig. 6 shows the weight fraction and its derivative for a dynamic run of combustion, indicating that there is an initial small evolution of volatiles (humidity), three subsequent fractions and two final small fractions at the last part.

The variation of the ion intensities of a combustion dynamic TG/MS run (in $\text{He}:\text{O}_2$ 4:1) is plotted vs. time in Fig. 7, indicating the overlapping of at least three fractions in the central part of the decomposition process. Fig. 8 shows the experimental results of six dynamic + isothermal runs, obtained with different operating conditions ($\text{N}_2:\text{O}_2$ 4:1). Whereas, Figs. 9 and 10 show the experimental results of the dynamic and dynamic + isothermal runs in a 9:1 $\text{N}_2:\text{O}_2$ atmosphere.

According to the results of the TG, DTG and TG/MS analysis, in order to obtain good correlation models, five fractions in the pyrolysis runs (humidity and three fractions probably corresponding to hemicellulose, cellulose and lignin together with a final small fraction) must be considered. Regarding the combustion runs, another small fraction that decomposes at high temperature has also been taken into account.

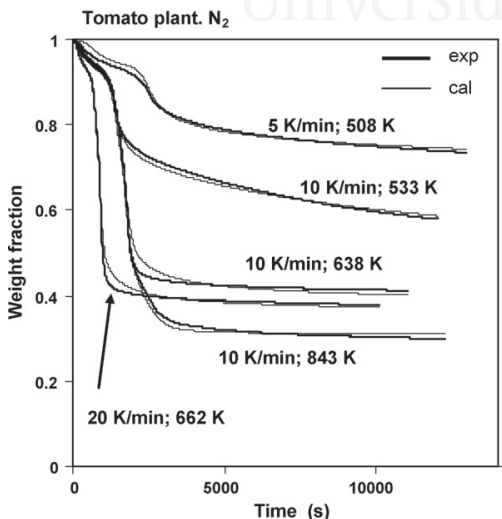


Fig. 4. Dynamic + isothermal runs in N_2 atmosphere. Experimental and calculated curves.

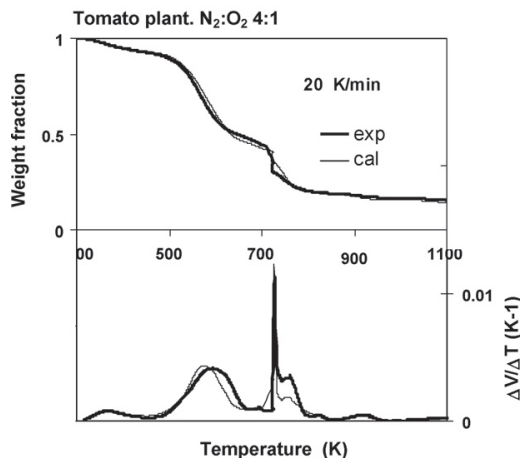


Fig. 6. Weight fraction and its derivative from a combustion run.

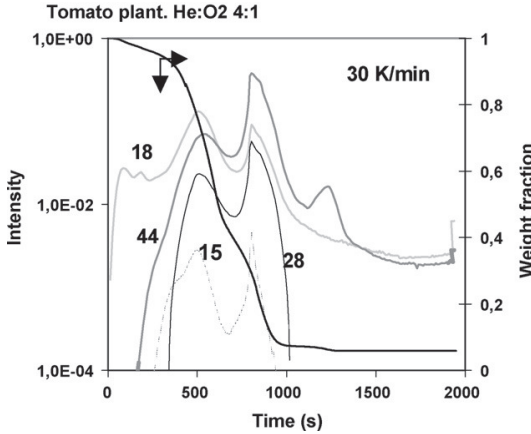


Fig. 7. Variation of ions 15 (CH₄), 18 (H₂O), 28 (CO) and 44 (CO₂) in a combustion TG-MS run (He:O₂ atmosphere).

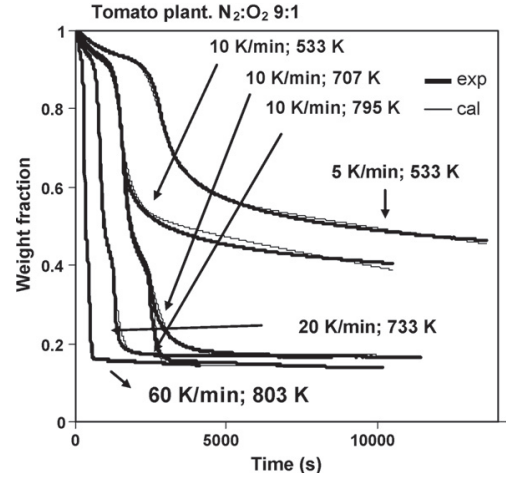


Fig. 10. Dynamic + isothermal runs in a N₂:O₂ 9:1 atmosphere. Experimental and calculated runs.

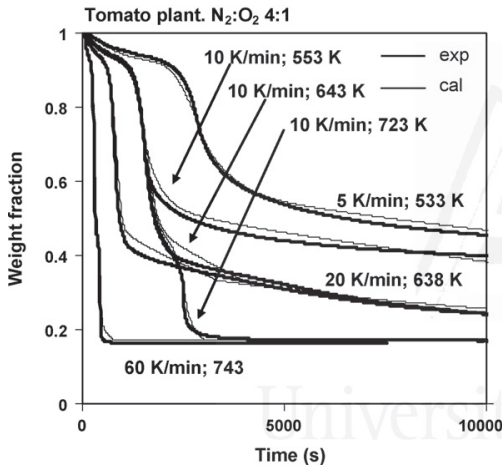


Fig. 8. Dynamic + isothermal runs in N₂:O₂ 4:1 atmosphere. Experimental and calculated curves.

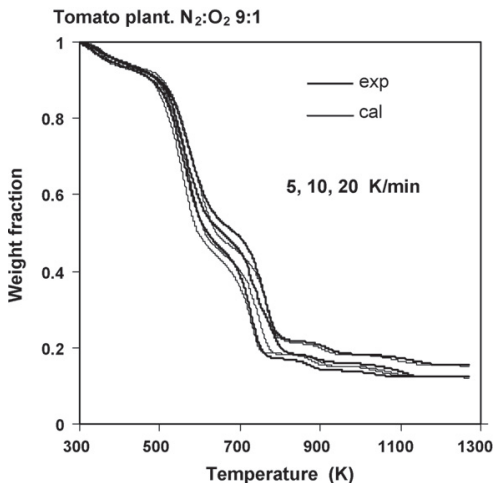


Fig. 9. Tomato plant oxidative pyrolysis (N₂:O₂ 9:1) at 5, 10 and 20 K min⁻¹. Experimental curves (the calculated curves overlap the experimental ones).

3.2. Pyrolysis model

Five fractions have been considered in the kinetic model proposed in pyrolysis:



In the previous scheme and for reactions 1 and 2, it has been considered that there is no formation of residues because these reactions are associated with the humidity and volatiles (fraction 1) and with hemicellulose and other volatiles (fraction 2). In this scheme, this consideration does not affect the evolution of volatiles, but for the combustion scheme, the consideration of formation of char or carbonaceous residue that finally is burnt does not improve the correlation of the data.

In the previous reactions, 'Solid₁', 'Solid₂',... 'Solid₅' refer to the different fractions of the raw material, 'Volatiles_i' are the gases + volatiles evolved in the corresponding reactions (i = 1–5), and 'Char_i' is the char or carbonaceous residue formed in the decomposition of each Solid_i (i = 3–5). On the other hand, the small letters represent the yield coefficients representative of each reaction and consequently. The yield coefficient represents the maximum weight fractions obtainable by each reaction. In this way, v_{i∞} is the yield coefficient for the Volatiles_i, which coincides with the maximum weight fraction of volatiles at infinite time that can be evolved.

The conversion degree for each reaction is defined as the ratio between the weight fraction of solid reacted at any time (w₁₀ - w_i) and the corresponding initial fraction of this component w₁₀, or the ratio between the weight fraction of volatiles obtained at any time

(V_i) and the corresponding yield coefficient or the:

$$\alpha_i = \frac{w - w_0}{w} = \frac{V_i}{v_{i\infty}} \quad i = 1 \text{ to } 5 \quad (1)$$

where w_0 is the weight fraction of each $Solid_i$ that is in the original material, and consequently

$$\sum_{i=0}^5 w = 1 \quad (2)$$

From the weight balance between products and reactants and the conversion degrees, the kinetic equations for the pyrolysis runs can be expressed as follow:

$$-\frac{d\left(\frac{w}{w_0}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{V_i}{v_{i\infty}}\right)}{dt} = \frac{d\alpha_i}{dt} = k_i \left(\frac{w_i}{w}\right)^{n_i} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} = k_i \left[1 - \frac{V_i}{v_{i\infty}}\right]^{n_i} \quad (3)$$

with the kinetic constants following the Arrhenius equation:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i = 1 \text{ to } 5 \quad (4)$$

By integration of these equations, it is possible to calculate α_1 to α_5 at each time if the temperature program is known. The relationship between α_i values and the weight fraction measured in the thermobalance (w) is related with the volatiles obtained (V) by

$$w = 1 - V = 1 - F_V(v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3 + v_{4\infty}\alpha_4 + v_{5\infty}\alpha_5) \quad (5)$$

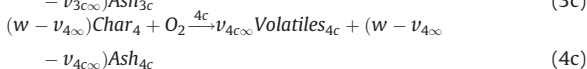
Note that in the correlation of the TG data only the weight of volatiles evolved can be obtained and the residue content is the difference between the unity and the sum of the weight fractions corresponding to the volatiles evolved at infinite time. In addition, a correcting factor F_V has been introduced in Eq. (5), due to the fact that the samples introduced can have a light but significantly different content of inert material (dust, humus, etc.). In all the cases the F_V values are between 0.95 and 1.05. Although an effort was done to obtain homogeneous sample, small differences in the ash contents were obtained. Note that the mixing of an inorganic material with the organic fraction of the tomato plants may not be perfect.

3.3. Combustion model

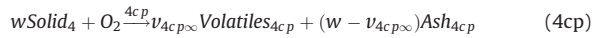
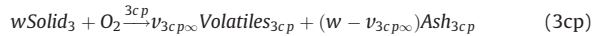
The combustion model proposed to explain the thermal decomposition of the material is shown in the following scheme: Pyrolysis reactions:



Combustion of char 3 and char 4:



Competitive oxidative pyrolysis reactions for $Solid_3$ and $Solid_4$ without formation of char:



Reaction of two minor fractions:



This scheme has been proposed after analysing the results with other schemes with different number of reactions, and considering the shape of the curves presented previously. In this model, it has been considered after the previous results of correlations, that the reaction rate is proportional to the oxygen pressure because the optimized value of reaction order with respect to the oxygen was close to 1 in the combustion reactions. For the competitive reactions 3cp and 4cp, initially a dependence of the pre-exponential factor with the oxygen pressure was considered, obtaining a reaction order for the oxygen pressure around zero. Consequently, it has been considered that these reactions do not depend on the oxygen pressure.

The kinetic equations, considering conversions degree are the following:

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad \text{for } i = 1, 2 \text{ and } 5, 6 \quad (6)$$

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = k_i (1 - \alpha_i - \alpha_{icp})^{n_i} \quad \text{for } i = 3, 4 \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha_{icp}}{dt} = k_{icp} (1 - \alpha_i - \alpha_{icp})^{n_{icp}} \quad \text{for } icp = 3cp, 4cp \quad (8)$$

Note that the reactions R3 and 3cp and R4 and 4cp are competitive. On the other hand, there are also two consecutive reactions as a consequence of the oxidation of the char or carbonaceous residue, so

$$\frac{d\alpha_{ic}}{dt} = k_{ic} (\alpha_i - \alpha_{ic})^{n_{ic}} \quad \text{for } ic = 3c, 4c \quad (9)$$

where the pre-exponential factor k_{ic} is directly proportional to the oxygen pressure, and can be written as

$$k_{ic} = k_{ic}^* \left(\frac{p_{O_2}}{0.20}\right) \quad (p_{O_2} \text{ in atm}) \quad (10)$$

where p_{O_2} is the partial pressure of oxygen in atm, and logically k_{ic} equals k_{ic}^* when working with $N_2:O_2$ 4:1 atmosphere (p_{O_2} equals 0.20 atm).

The total weight fraction and the volatile weight fraction V are related to the conversion degrees by

$$w = 1 - V = 1 - F_V \left(v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2 + v_{3\infty}\alpha_3 + v_{4\infty}\alpha_4 + v_{5\infty}\alpha_5 + v_{6\infty}\alpha_6 + v_{3cp\infty}\alpha_{3cp} + v_{4cp\infty}\alpha_{4cp} + v_{3c\infty}\alpha_{3c} + v_{4c\infty}\alpha_{4c} \right) \quad (11)$$

where $v_{i\infty}$, $v_{icp\infty}$, $v_{ic\infty}$ and represent the maximum value of volatiles in the corresponding reaction without possible competence with other reactions, and coincide with the corresponding yield coefficients. The correction factor F_V has been also included, with values between 0.95 and 1.05.

3.4. Kinetic parameters

The dynamic runs and the dynamic + isothermal runs for both pyrolysis and combustion were correlated with the same set of parameters. The calculated values were obtained by integration of the differential equations presented in the kinetic model by the Euler method considering and testing that the intervals of time were small enough to make errors be negligible. The optimization method of the Solver function in a spreadsheet Excel was used to minimize the differences between experimental and calculated weight loss values. The objective function (OF) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated weight loss values and in some cases the derivatives were also included with a weight factor.

$$OF = \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N (V_{mi}^{\text{exp}} - V_{mi}^{\text{cal}})^2 + \text{factor} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N \left(\frac{dV_{mi}^{\text{exp}}}{dt} - \frac{dV_{mi}^{\text{cal}}}{dt} \right)^2 \quad (12)$$

M : number of points, N : number of runs

The model validity was tested calculating the variation coefficient (VC):

$$VC = \sqrt{\frac{\sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^N (V_{mi}^{\text{exp}} - V_{mi}^{\text{cal}})^2}{(N_{\text{total}} - P)}} \times 100 \quad (13)$$

where N and P are the number of data and parameters fitted, respectively, and the denominator is the average of the experimental weight fraction of volatiles evolved.

The optimization was carried out in terms of a 'comparable kinetic constant' K_i^* instead of optimizing k_{oi} . This constant K_i^* was calculated at a temperature around the maximum decomposition rate (T_{max}). Value 0.64 was obtained from the optimization program for decreasing the great interrelation between the pre-exponential factor, the apparent activation energy and the reaction order [10].

$$K_i^* = k_i (0.64)^{n_i} = k_{oi} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_{\text{max}}}\right) (0.64)^{n_i} \quad (14)$$

It must be emphasized that all the data, pyrolysis, oxidative pyrolysis and combustion, dynamic runs with different heating rates and distinct dynamic + isothermal runs, were correlated at the same time. On the other hand, the inclusion of isothermal runs causes difficulties in obtaining acceptable correlations, compared to the case when only dynamic runs are considered.

Table 2 shows the set of parameters optimized. The variation coefficient is a small value around 4%, considering that many runs have been simultaneously correlated with the same set of parameters. Figs. 11 and 12 show the variation of weight fraction of volatiles vs. temperature. It was obtained that the volatiles fraction in the reactions 4 and 4c were very small (Fig. 12), so they have been neglected and the corresponding kinetic parameters have not been presented in Table 2 to avoid misinterpretations. The calculated curve variations are also plotted in some figures shown previously, overlapping the experimental results in many cases. It can be concluded that the correlations are quite good.

For solid fraction 3, there are two competitive reactions, one leading to a char or carbonaceous residue that is later oxidized by reaction 3c, and other second competitive reaction 3cp. The maximum value of volatile fractions of reactions 3 and 3c, in accordance with Table 2, equals 0.429, which coincides with the volatile weight fraction of reaction 3cp. In Fig. 12, the variation of volatile weight fraction is plotted, and the sum of the weight fractions of the reactions 3 + 3c and 3cp at the end of the run equals 0.429, due to the fact that they are competitive, but logically the weight fractions of 3 + 3c and 3cp at infinite time must be lower than the maximum possible if each one was alone. The volatile

Table 2
Kinetic parameters obtained for the pyrolysis and combustion.

Reaction	Mass fraction V	k (s^{-1})	E (kJ/mol)	n
Pyrolysis				
1	0.085	1.251×10^8	67.4	4.68
2	0.152	1.302×10^{10}	122.2	3.36
3	0.410	1.442×10^{20}	240.8	6.74
4	0.095	1.211×10^1	79.4	1.48
5	0.010	6.581×10^{15}	307.6	1.00
Residue	0.248			
Combustion				
1	0.085	1.251×10^8	67.4	4.68
2	0.152	1.302×10^{10}	122.2	3.36
3	0.184	2.630×10^{20}	240.8	6.74
4		It is not important		
5	0.030	6.581×10^{15}	307.6	1.00
6	0.030	6.427×10^{12}	307.6	2.00
3c	0.245	1.274×10^{11}	184.7	0.87
4c		It is not important		
3cp	0.429	6.718×10^{-2}	36.1	0.00
4cp	0.160	8.224×10^4	80.3	0.79
Ash	0.114			
VC (%)	4.0			

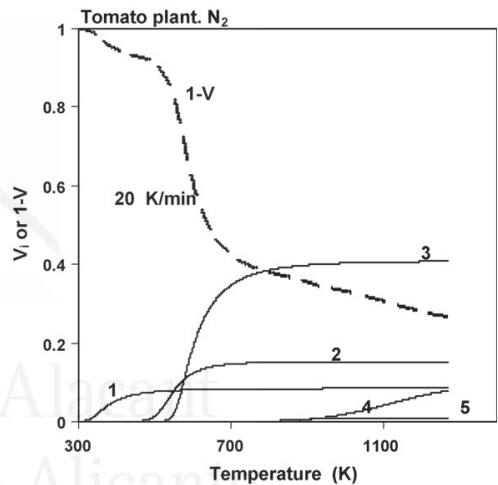


Fig. 11. Evolution of the mass fraction of volatiles for each reaction in a pyrolysis run.

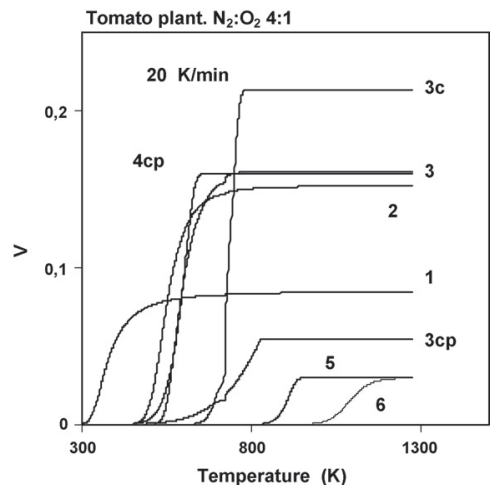


Fig. 12. Evolution of the mass fraction of volatiles for each reaction in a combustion run.

Table 3
Kinetic parameters for the pyrolysis and combustion considering first-order reactions.

Reaction	Mass fraction V	k (s^{-1})	E (kJ/mol)	n
Pyrolysis				
1	0.070	2.168×10^7	63.6	1.00
2	0.200	4.959×10^9	117.3	1.00
3	0.313	9.087×10^{17}	144.3	1.00
4	0.134	9.908×10^1	65.8	1.00
5	0.010	6.581×10^{15}	307.6	1.00
Residue	0.273			
Combustion				
1	0.070	2.168×10^7	63.6	1.00
2	0.200	4.959×10^9	117.3	1.00
3	0.154	5.233×10^{18}	144.3	1.00
4		It is not important		
5	0.030	6.581×10^{15}	307.6	1.00
6	0.030	6.427×10^{12}	307.6	1.00
3c	0.267	1.880×10^{11}	160.6	1.00
4c		It is not important		
3cp	0.422	6.857×10^{-2}	56.6	1.00
4cp	0.134	3.853×10^4	117.3	1.00
Ash	0.115			
VC	4.6			

weight fractions have been calculated considering the corresponding conversion degrees and the yield coefficients of each reaction.

The reaction order of some reactions is quite different from the unity (reaction order extensively used in literature), so all the runs were also correlated with first-order reactions. The results are shown in Table 3. Although the variation coefficient only increases from 4.0% to 4.6%, the differences between the experimental results and the calculated ones are significant, mainly in the DTA graphs. Comparing Tables 2 and 3, some similarities between the parameters obtained can be observed, but due to the shape of the curves shown in the previous figures and the fact of that dynamic and isothermal runs were correlated with the same set of parameters, the values shown in Table 2 can be the adequate ones to be used as kinetic parameters but must be considered as correlation parameters.

Concerning the kinetic parameters of the pyrolysis process, the following aspects can be considered. There is an initial small fraction (volatile fraction around 0.07–0.085), from which volatiles evolve around 300–370 K, with a small apparent activation energy (64–67 kJ/mol), corresponding mainly to the humidity of the sample. This small value of activation energy is similar to that of 58.2 kJ/mol proposed by Leoni et al. [11] in the dehydration kinetics of *Pinus pinaster* samples.

After the evolution of volatiles corresponding to the first fraction, a second fraction decomposes at 470–600 K, with an apparent activation energy of 117–122 kJ/mol, and probably corresponds mainly to the hemicellulose. This value is close to the value 110 kJ/mol proposed for the hemicellulose in literature [12].

The following fraction decomposed in the range 550–700 K with an apparent activation energy value around 144–240 kJ/mol. It has been suggested that cellulose decomposes in the range 300–400 °C with an apparent activation energy around 150–250 kJ/mol [9,13–15], so this third fraction must correspond to cellulose. Two reviews of the kinetics of the thermal decomposition of cellulose have been published recently by Antal and Varhegyi [14] and Milosavljevic and Suuberg [15]. In accordance with Antal and Varhegyi [14], under conditions which minimize vapour–solid interactions and heat transfer intrusions, the TG and DTG curves associated with the pyrolysis of a wide variety of pure cellulose samples can be well fitted by an irreversible, single step, first order rate equation with a high activation energy (ca.

238 kJ/mol). On the other hand, Milosavljevic and Suuberg [15] considered that depending upon the heating rate, the pyrolysis of cellulose at a low temperature regime is characterized by an activation energy around 218 kJ/mol and a reaction order that seems to go from zero, very early in the process, to one throughout most of the process.

There is a fourth fraction that decomposes above 800 K with an apparent activation energy around 64–80 kJ/mol that corresponds mainly to lignin. Normally, lignin decomposes in a wide interval of temperatures, so this fraction, must be referred to the fraction that decomposes at high temperature, whereas the fraction that decomposes at low temperature probably is included in the fractions 2 and 3. It must be emphasized that the kinetic models proposed reproduce the experimental data in an extensive interval of operating conditions, but their fractions can only be partially associated with the chemical composition. In literature, the values of activation energy proposed vary significantly among the different authors. Grønly et al. [16] studied the devolatilization kinetics of wood, and deduced the following values of activation energies for first order reactions: 100 kJ/mol for hemicellulose, 236 kJ/mol for cellulose and 46 kJ/mol for lignin.

High values of reaction orders can be explained as a decrease in specific surface of the non-reacted samples, so the correlations obtained with reaction orders greater than unity are also admissible [17].

The apparent activation energy obtained for the combustion of the char formed (160–185 kJ/mol) is similar to that proposed in literature. Haji-Sulaiman and Aroua [18] proposed values around 135 kJ/mol for the oxidation of Malaysian coal chars. From the data presented by Henrich et al. [19], values of apparent activation energy around 140 kJ/mol have been proposed for oxidation in pure oxygen of soot, graphite, activated charcoals and chars of municipal waste and electronic scrap. Walker et al. [20] proposed an apparent activation energy around 209–242 kJ/mol for the reaction: $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$. The oxygen reaction order deduced in this work for the combustion reactions is the unity, similar to that considered in the gasification of carbon [21].

The weight fractions of hemicellulose, cellulose and lignin obtained from the analysis and from the correlation of the data are presented in Table 4. In this table, it has been assumed that V_2 corresponds to hemicellulose (Tables 3 and 4), V_{3cp} or $V_3 + V_{3c}$ corresponds to cellulose and V_{4cp} corresponds to lignin. There is an acceptable concordance for the parameters of cellulose and lignin. Müller-Hagedorn and Bockhorn [4] analysed the kinetic parameters of thermal decomposition of hemicellulose, cellulose and lignin in the biomass, observing an acceptable concordance in some cases, but not in all the samples. Therefore the real kinetic model, valid in an interval of operating conditions, must be obtained from the correlation of the experimental data. In this paper, it must be emphasized that all the data of pyrolysis, combustion in two atmospheres, dynamic and dynamic + isothermal runs have been correlated satisfactorily with the pyrolysis and combustion models, and the kinetic parameters obtained must be considered as correlation parameters, but useful in an extensive interval of operating conditions.

Table 4
Comparison of contents.

	Content in the tomato plant (%)	Percentage of volatile mass on dry basis (%)
Ethanol extract	5.1	
Hemicellulose	28.8	15.2–20.0 ^a
Cellulose	39.1	42.9–42.1 ^a
Lignin	12.1	16.0–13.4 ^a

^a Obtained with reaction order 1.

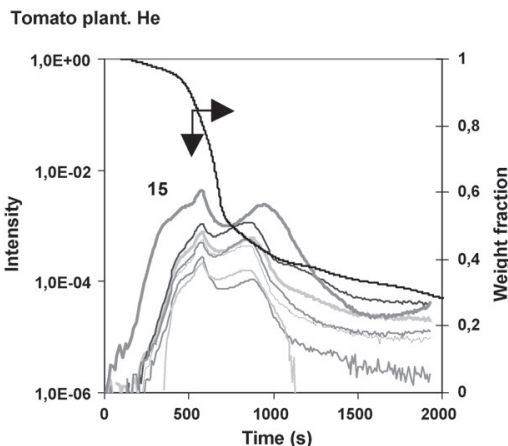


Fig. 13. Variation of ions 15 (methane), 25 (acetylene), 26 (ethane, ethylene, acetylene), 27 (ethylene, ethane, propane, propene, butane, butane), 39 and 41 (propane, propene, butane, butane), 40 (propene) in a pyrolysis TG/MS run (He atmosphere).

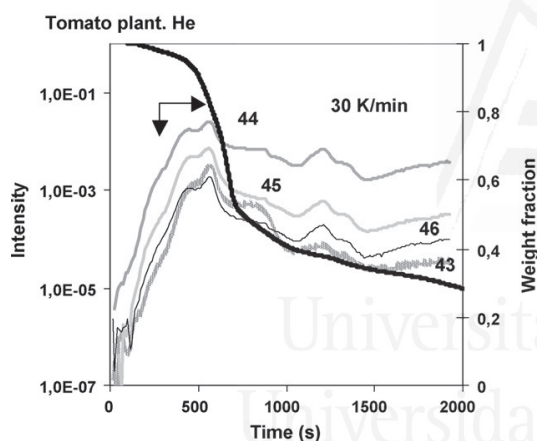


Fig. 14. Variation of ions 44 (carbon dioxide), 43 (acetic acid, acetaldehyde, acetone, 3-methyl-1-butanol), 45 (acetic acid, formic acid, propionic acid, 2-propanol, hydroxyacetone), 46 (formic acid) in a pyrolysis TG/MS run (He atmosphere).

4. Analysis of the data obtained from the TG–MS data

Figs. 3 and 7 show the variation of the intensity ions corresponding to water (m/z 18), carbon monoxide (m/z 28), carbon dioxide (m/z 44) and methane [CH_3^+] (m/z 15) in a helium atmosphere and in a 4:1 He: O_2 atmosphere, respectively.

Fig. 13 shows the variation of the weight fraction of the ions (m/z) 15, 25, 26, 27, 39, 40, 41 corresponding to methane, ethylene, acetylene, propylene, ethane, propane, butane, etc. The curve corresponding to the ion 15 is the highest one, and those corresponding to the other ions have a similar variation. A similar

behaviour can be observed in the combustion run, taking into account that the process begins at low temperature and there is not a strong oxidation of the gases.

Fig. 14 shows the evolution of the ion 44 (carbon dioxide), 43 (acetic acid, acetaldehyde, acetone, 3-methyl-1-butanol), 45 (acetic acid, formic acid, propionic acid, 2-propanol, hydroxyacetone) and 46 (formic acid) in a pyrolysis run. It can be observed that the decarboxylation process takes place in a way parallel to the evolution of oxygenated compounds. Similar conclusions can be deduced from the combustion run.

It can be observed that the evolution of the ions takes place along the runs. All these curves show a decomposition band, overlapping of different fractions and illustrate the difficulty in simulating the real process of decomposition.

5. Conclusions

Two kinetic models for the pyrolysis and combustion of tomato plant have been obtained, which correlate dynamic and isothermal runs with the same set of parameters. It has been tested that an acceptable correlation can be obtained for dynamic runs at different heating rates and isothermal runs at distinct operating temperatures.

An acceptable correspondence between the weight of volatiles and the composition of the waste has also been observed.

Acknowledgment

Support for this work was provided by Spanish MEC, research project CTQ2005-05262.

References

- [1] J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, J. González, E. Sabio, J. Gañan, M.A. Rodríguez, *Biomass Bioenergy* 27 (2004) 145.
- [2] J.F. González, C.M. González-García, A. Ramiro, J. Gañan, A. Ayuso, J. Turegano, *Fuel Process Technol.* 8 (2006) 717.
- [3] V. Mangut, E. Sabio, J. Gañan, J.F. González, A. Ramiro, C.M. González, S. Román, A. Al-kassir, *Fuel Process Technol.* 87 (2006) 109.
- [4] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79 (2007).
- [5] R.R. Rowell, R.A. Young, J. Rowell (Eds.), *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. Chapter 3. Analytical Procedures, CRC Press, 1996.
- [6] Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), *Preparation of extractive free-wood*, TAPPI Test Method T 12 os-75, TAPPI PRESS, Atlanta, 1978.
- [7] Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), *Acid-insoluble in wood and pulp*, TAPPI Test Method T 222 os-74, TAPPI PRESS, Atlanta, 1978.
- [8] Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), *Alpha-, Beta- and Gamma Cellulose in pulp*, TAPPI Test Method T 203 os-74, TAPPI PRESS, Atlanta, 1978.
- [9] M. Grønli, M.J. Antal, G. Várhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2238.
- [10] I. Martín-Gullón, M.F. Gómez-Rico, A. Fullana, R. Font, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68–69 (2003) 645.
- [11] E. Leoni, P. Tomi, B. Khoumeri, N. Blabi, *J. Fire Sci.* 19 (2001) 379.
- [12] R. Font, A. Marcilla, E. Verdú, J. Devesa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 21 (1991) 29.
- [13] M.J. Antal, H.L. Friedman, F.E. Rogers, *Combust. Sci. Technol.* 21 (1980) 141.
- [14] M.J. Antal, G. Várhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 703.
- [15] I. Milosavljevic, E.M. Suuberg, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1081.
- [16] M.G. Grønly, G. Várhegyi, C. Di Blasi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (17) (2002) 4201.
- [17] R. Font, A. García, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 35 (1995) 249.
- [18] M.Z. Haji-Sulaiman, M.K. Aroua, *J. Energy* 70 (1997) 52.
- [19] E. Henrich, S. Bürkle, Z.I. Meza-Renken, S. Rumpel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 9 (1999) 133.
- [20] P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin, *Adv. Catal.* 9 (1959) 133.
- [21] Z. Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, J. Lahay, P. Ehrburger, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification*, 1992, p. 91.



Analysis of dioxin-like compounds formed in the combustion of tomato plant

Julia Moltó*, Rafael Font, Araceli Gálvez, María D. Rey, Ana Pequenín

Department of Chemical Engineering, University of Alicante, P.O. Box 99, 03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 July 2009

Received in revised form 29 September 2009

Accepted 1 October 2009

Available online 30 October 2009

Keywords:

Open burning

Biomass

Laboratory reactor

PCDD/Fs

By-products

PCBs

ABSTRACT

In an initial effort to minimize some of the uncertainty regarding the open burning of biomass, emission factors of carbon oxides, light hydrocarbons, PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were determined in the combustion of tomato plant in a residential stove and in two runs at 500 °C and 850 °C in a laboratory scale reactor. In all the runs nearly the same PAHs were identified, being naphthalene the main obtained. Combustion of tomato plant at 500 °C in the laboratory scale reactor produced the highest emission factors for all compounds analyzed. Tomato plant was analyzed for PCDD/F and dioxin-like PCB content in order to establish the level of pollutants in the sample itself. Ash obtained in the combustion carried out in the residential stove was analyzed for the dioxin-like compound content and compared with a sample of ash collected from the open burning of tomato plant.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Tomatoes are one of the most widely produced vegetables on the planet. According to Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Database (FAOSTAT, 2005), 125 million tons of tomatoes were produced in the world in 2005, being Spain one of the 10 largest producing countries in the world.

After harvest campaigns, tomato plants are normally decomposed and burnt on the field. Open burning, due to its non-ideal combustion conditions, typically produces soot, particulate matter, carbon monoxide, light hydrocarbons, volatile organic compounds and semivolatile compounds including several persistent bioaccumulative and toxic pollutants like polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs) or polychlorinated biphenyls (PCBs).

Many countries have undertaken inventories of sources of PCDD/Fs to better identify these sources and to quantify the emitted amounts of PCDD/Fs. While industrial sources reduce their emissions in response to environmental regulations, non-industrial sources such as open burning are becoming dominant in the emissions inventory (Lemieux et al., 2004). It must be noted that data related to pollutants produced in open burning sources are very limited, probably due to the difficulty of sampling (mainly air sampling) of this kind of uncontrolled processes. Moreover, PCDD/F emissions vary greatly from source to source and exhibit significant variations within source categories and combustion condi-

tions, so it is very important to have acceptable test data for PCDD/F and other toxic compound emissions from open burning so that these contributions of sources to the overall PCDD/F emissions inventory can be better quantified.

An effective way to develop emission factors for open burning sources is through laboratory simulations using two kinds of systems: open burn simulation facilities in which higher amounts of material can be burnt and laboratory scale reactors. Ikeguchi and Tanaka (2000) burnt straw and rice straw in an open burn simulation facility and obtained 20.2 ng I-TEQ kg⁻¹ burnt and 67.4 ng I-TEQ kg⁻¹ burnt, respectively. Jenkins et al. (1996a,b) studied the emission factors for PAHs obtained in a series of laboratory tests on emissions from burning cereal crop residues. Gullet and Touati (2003) burnt wheat and rice straw stubble in a field burn simulation facility and obtained approximately 0.5 ng I-TEQ kg⁻¹ burnt for both sources. No data have been found for dioxin-like compound emission factors in open burning of tomato plants.

In agricultural residue open burning, the emissions are also not spread evenly throughout the year; rather, they are typically episodic in time or season and localized/regionalized. Shun-I et al. (2008) found that during the rice straw open burning season the total PCDD/F I-TEQ concentration in the ambient air of two areas in southern Taiwan was approximately 4 and 17 times higher than that without biomass open burning.

In this paper an effort to minimize some of the uncertainty regarding the open burning of tomato plant was made. Emission factors of several compounds like: CO, CO₂, light hydrocarbons, PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were determined in the combustion of tomato plant in a residential stove and in two runs at

* Corresponding author. Tel.: +34 965 90 34 00x3003; fax: +34 965 90 38 26.
E-mail address: julia.molto@ua.es (J. Moltó).

different temperatures in a laboratory scale reactor. The residential stove was used in order to obtain a combustion chamber with poor oxygen–fuel mixture, similar to that obtained in an open-burning fire, but with the possibility to reproduce the operating conditions in the greenhouses.

2. Experimental

2.1. Raw material

The sample employed in this study was tomato plant obtained from the Alicante area (Spain). Some characteristics of the material studied are presented in Tables 1 and 2. Ultimate analysis of the sample was obtained with a CHNS/O analyzer (Perkin–Elmer 2400, Perkin–Elmer, UK) and the ash residue was obtained by calcination at 850 °C. The moisture content was determined by the weight loss at 105 °C for 12 h. Table 2 shows the results obtained using an automatic sequential spectrometer of X-ray fluorescence (TW 1480, Philips Co, Ltd.). Ethanol-solubilized, hemicellulose, cellulose and lignin contents were determined for this material according to Rowell et al. (1996) and TAPPI test methods: T12, T222 and T203 (Technical Association for the Pulp and Paper Industries, 1978a,b,c).

In a previous paper (Font et al., 2008) a kinetic analysis of the pyrolysis and combustion of tomato plant was carried out by thermogravimetry. Figs. 1A and 1B show the weight fraction and its derivative from dynamic runs carried out at 10 °C min⁻¹. In pyrolysis plots (Fig. 1A) it can be observed that there is an initial small peak around 100 °C, corresponding to the moisture, a wide band centred at 275 °C and another band in the last part of the run between 400 °C and 500 °C. For the combustion run (Fig. 1B), there is the same initial peak of the moisture, the wide band centred at 275 °C and finally a peak corresponding to the combustion of the

Table 1
Characteristics of the material used.

Moisture (wt.%)	16.6
<i>Composition on dry basis</i>	
C (wt.%)	38.3
H (wt.%)	5.2
N (wt.%)	2.7
S (wt.%)	1.1
Ash content (wt.%)	15.8
O% by difference (wt.%)	36.9
Ethanol extracts	4.9
Hemicellulose	33.0
Cellulose	34.4
Lignin	11.9

Table 2
Analysis of tomato plant by X-ray fluorescence (semiquantitative analysis).

Element	Tomato plant (wt.%)
Ca	32.6
K	15.6
Cl	9.0
Mg	2.9
P	2.1
Si	1.9
Cu	0.8
Al	0.7
Sr	0.4
Fe	0.4
Mn	0.2
Br	0.06
Zn	0.06
Zr	0.06

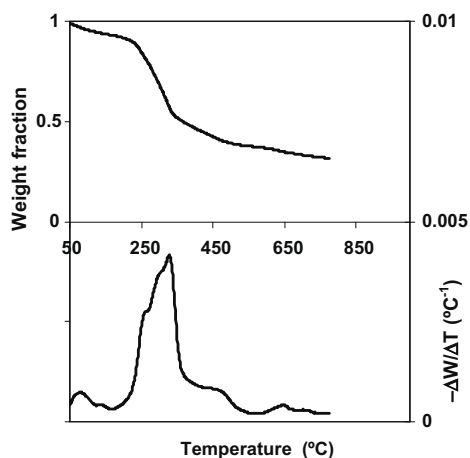


Fig. 1A. Weight fraction and its derivative from a pyrolysis run at 10 °C min⁻¹.

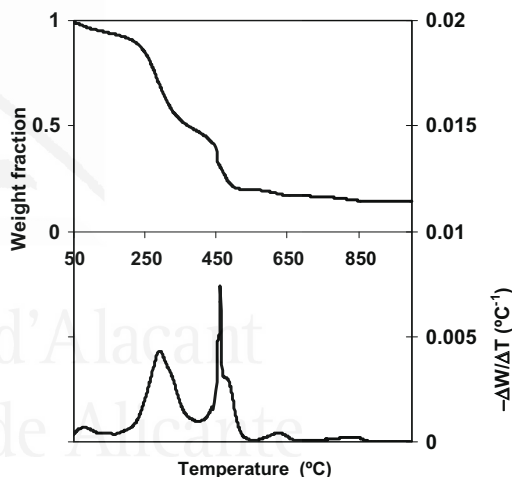


Fig. 1B. Weight fraction and its derivative from a combustion run at 10 °C min⁻¹.

residue previously formed at 400–500 °C. Note that the combustion is nearly complete at 500 °C.

In order to establish the level of pollutants in the sample itself and compare with those obtained in the combustion processes, the analysis of PCDD/F and dioxin-like PCB content was carried out for tomato plant.

3. Experimental procedure

3.1. Laboratory reactor

A batch laboratory scale horizontal tubular reactor was used for the continuous simulations of tomato plant combustion at 500 °C and 850 °C. A detailed description of the equipment can be found elsewhere (Moltó et al., 2005). For each experiment and once the furnace had reached the nominal temperature, around 150 mg of sample were introduced into the reactor at a constant speed (1 mm s⁻¹). The air was introduced co-current to the sample, with constant gas flow at around 300 mL min⁻¹. With this gas flow rate,

the estimated gas residence time at maximum temperature was 6 s at 500 °C and 4 s at 850 °C. Prior to the runs the material was milled to a size smaller than 1 mm.

The compounds leaving the laboratory reactor were sampled to be analyzed. For each temperature three experiments were carried out; one for the gas fraction analysis, another for semivolatile compounds and another for PCDD/F and dioxin-like PCB analysis. The non-condensable gases were collected using Tedlar® bags at the outlet of the reactor for a time long enough to collect all the compounds. This fraction was analyzed by gas chromatography using both FID and TCD detectors and by GC/MS.

Semivolatile compounds, PAHs, PCDD/Fs and dioxin-like PCBs were collected in different experiments with sorbent (XAD-2, Supelco, Bellefonte, USA) placed at the outlet of the furnace during the whole experiment. For the PAH and semivolatile compound analysis, the resin was extracted with dichloromethane in accordance with the EP3540C EPA method (US EPA, 1986).

Finally, the XAD-2 resin where dioxin-like compounds were collected, was extracted with toluene and analyzed according to a new method (Moltó et al., 2006) developed for the simultaneous analysis of PCDD/Fs and 12 dioxin-like PCBs that comprises the clean-up using an automated clean-up system (Power Prep, FMS Inc., Boston, MA) with three different columns: silica, alumina, and activated carbon (FMS Inc. Boston, MA). The purified extract was analyzed using an Autospec Ultima high resolution mass spectrometer (Micromass, UK) with a positive electron impact (EI+) source and interfaced with a Hewlett–Packard (Palo Alto, CA, USA) 6890 Plus gas chromatograph equipped with a PTV inlet with a septumless head was used. Before the combustions experiments, a blank without sample using the laboratory scale reactor in the same conditions as the runs was done. Different runs were carried out for the three groups of compounds.

3.2. Residential stove

To provide an initial determination of the pollutants produced in the open burning of tomato plant the experimental setup shown in Fig. 2 was used. This facility consists of a conventional residential stove with a chimney where the nozzle of the isokinetic sampling equipment, (SKMM5HS, Apex Instruments, USA), was

Table 3

Analysis of gases, volatile compounds and PAHs.

	GAS from laboratory reactor $T = 500\text{ °C}$ (mg kg^{-1} burnt)	GAS from laboratory reactor $T = 850\text{ °C}$ (mg kg^{-1} burnt)	GAS from residential stove $T = 220\text{ °C}$ (mg kg^{-1} burnt)
Ratio CO/(CO + CO ₂)	0.077	0.076	0.085
CO ₂	961860	985270	1174090
CO	80670	81390	109730
<i>Hydrocarbons</i>			
Methane	5140	2730	4125
Ethane	1630	30	1050
Ethylene	2890	1100	1430
Propane	470	–	560
Propylene	–	–	190
C4 hydrocarbons	370	500	380
C5 hydrocarbons	100	–	–
Benzene	570	515	90
Toluene	–	80	695
<i>PAHs</i>			
Naphthalene	389.0	172.2	1.8
Acenaphthylene	50.5	9.6	–
Acenaphthene	–	–	0.2
Fluorene	3.5	4.5	0.8
Phenanthrene	46.8	20.9	1.5
Anthracene	7.9	5.8	–
Fluoranthene	8.8	10.5	0.5
Pyrene	5.0	5.4	0.04
Benzo(a)anthracene	–	1.1	0.3
Chrysene	3.2	–	0.3
Benzo(b + k)fluoranthene	–	–	–
Benzo(a)pyrene	–	–	–
Indene(1,2,3-c,d)pyrene	–	–	0.2
Dibenzoanthracene	–	–	–
Benzo(g,h,i)perylene	–	–	0.8

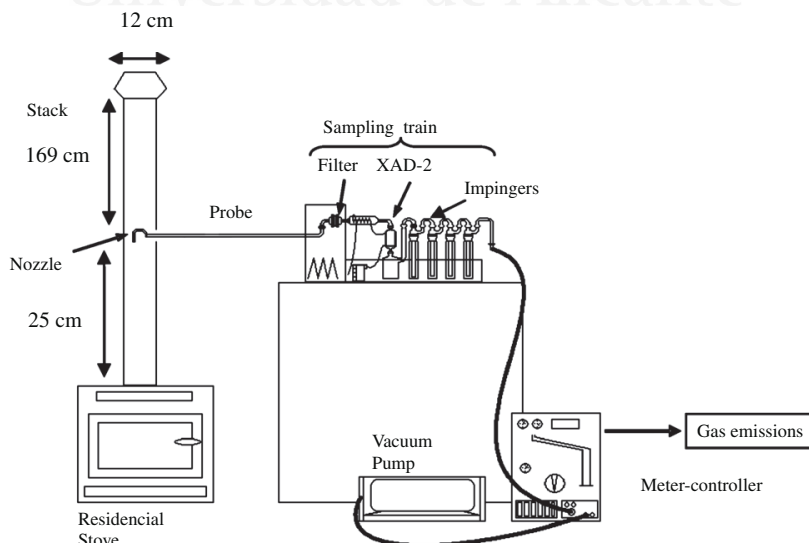


Fig. 2. Scheme of the experimental set-up used to simulate open burning of tomato plant.

introduced. Organic compounds in the flue gas were sampled with a cooled probe and sampling train according to EPA method 0023A (US EPA, 1996) and European Standard EN 1948-1 (European Committee for Standardization, 1996), except that the sampling duration (and hence the volume) was reduced because of the supply of fuel. The temperature of the flue gas from tomato plant combus-

Table 4
Concentration of dioxin-like compounds (ng kg⁻¹) in different samples and combustion runs.

	Toxicity factor I-TEF	Toxicity factor WHO-TEF-2005	Tomato plant (dried basis) (ng kg ⁻¹)	GAS from laboratory reactor T = 500 °C (ng kg ⁻¹ burnt)	GAS from laboratory reactor T = 850 °C (ng kg ⁻¹ burnt)	GAS from residential stove T = 220 °C (ng kg ⁻¹ burnt)	ASH from residential stove T = 220 °C (ng kg ⁻¹ ash)	ASH from open burning (ng kg ⁻¹ ash)
2378-TCDD	1	1	0.23	75.87	7.39	0.03	0.56	10.01
12378-PeCDD	0.5	1	0.76	590.48	26.19	0.03	1.05	5.83
123478-HxCDD	0.1	0.1	0.93	344.50	6.04	0.01	0.66	6.34
123678-HxCDD	0.1	0.1	0.79	746.65	57.09	0.01	0.84	3.71
123789-HxCDD	0.1	0.1	0.55	1156.84	6.04	0.02	0.23	3.91
1234678-HpCDD	0.01	0.01	2.38	2191.02	37.61	0.03	4.15	4.18
OCDD	0.001	0.0003	17.06	470.50	94.02	0.04	10.85	0.89
2378-TCDF	0.1	0.1	0.75	346.51	98.05	0.22	51.24	9.81
12378-PeCDF	0.05	0.03	1.04	191.02	47.01	0.14	35.14	4.16
23478-PeCDF	0.5	0.3	0.81	67.02	77.23	0.29	55.74	276.11
123478-HxCDF	0.1	0.1	0.70	143.43	69.17	0.09	18.00	0.30
123678-HxCDF	0.1	0.1	0.57	113.27	63.13	0.08	17.22	0.30
234678-HxCDF	0.1	0.1	0.83	234.58	83.28	0.11	16.73	1.24
123789-HxCDF	0.1	0.1	0.86	65.68	42.31	0.04	4.50	0.77
1234678-HpCDF	0.01	0.01	2.88	213.81	75.89	0.18	22.71	0.20
1234789-HpCDF	0.01	0.01	1.46	36.86	12.09	0.03	3.64	4.20
OCDF	0.001	0.0003	6.22	38.20	41.64	0.14	19.03	15.67
Sum PCDD/F			38.8	7026.27	844.19	1.48	262.31	347.63
Total I-TEQ PCDD/F			1.76	754.25	105.35	0.26	41.99	6.87
Total WHO-TEQ PCDD/F			1.94	1031.91	101.97	0.21	30.65	5.44
Total-TCDD			28.25	23387.40	385.49	0.71	17.98	26.20
Total-PCDD			25.23	19432.98	390.19	0.41	16.64	11.45
Total-HxCDD			25.09	11642.76	58.43	0.27	19.93	15.76
Total-HpCDD			21.13	7298.93	417.06	0.14	13.87	12.92
Total-TCDF			30.44	12749.33	2246.47	6.53	890.96	280.11
Total-PCDF			6.94	3833.11	785.09	2.80	408.54	63.64
Total-HxCDF			6.12	1144.32	571.52	0.99	130.50	28.49
Total-HpCDF			16.65	1434.32	161.18	0.32	43.40	15.48
Sum total PCDD/F			183.13	81431.64	5151.11	12.36	1571.71	745.82
PCB 81			0.38	911.49	19.48	0.05	4.91	8.51
PCB 77			5.13	775.68	136.33	0.25	80.01	37.11
PCB 123			7.06	29.05	6.21	0.001	2.47	1.19
PCB 118			32.83	473.65	247.82	0.208	34.15	25.11
PCB 114			0.72	18.92	6.21	0.007	0.21	0.62
PCB 105			15.20	297.97	98.05	0.081	15.49	9.86
PCB 126			0.71	59.46	46.34	0.120	23.59	11.79
PCB 167			2.66	49.32	44.33	0.020	3.55	3.18
PCB 156			6.40	404.05	63.80	0.035	8.77	6.40
PCB 157			2.35	193.24	34.92	0.015	2.96	1.76
PCB 169			0.37	43.92	42.31	0.035	7.46	12.20
PCB 189			1.38	27.70	49.70	0.851	2.32	2.11
Sum total PCB			75.23	3284.46	795.50	1.68	185.89	119.83
Total WHO-TEQ PCB			0.086	7.66	5.94	0.013	2.59	1.55
Total WHO-TEQ (PCDD/F + PCB)			2.03	1039.57	107.91	0.22	33.24	6.99

tion was continuously measured by a thermocouple located close to the sampling port for organic compounds.

Sampling was initiated when the temperature of the flue gas started to be nearly constant and was finished 30 min after. Around 2 kg of tomato plant was burnt with a ratio 0.05 kg burnt (Nm³ emitted)⁻¹. In total 0.267 Nm³ were collected by the isokinetic probe. A correction factor around 0.7 was introduced to calculate the mean velocity across the chimney section from the velocity measured in the center of the chimney when sampling during the run. Using this correction factor the amount of carbon and humidity obtained are similar to those calculated from the mass balance. It is considered that the composition of the smoke is approximately homogeneous in the sampling port inside the chimney due to the high diffusivity of gases at high temperature. The gas flow was around 0.066 m³ s⁻¹ and at the operating conditions with the estimated gas residence time was 1–1.5 s inside the stove. Temperatures in the sampling port varied between 135 °C and 296 °C, being 220 °C the average temperature of the experiment.

For the quantification of gases obtained in the stove combustion different volumes of gases were collected in several Tedlar® bags sampled before and after the XAD-2 resin. A known volume of

the XAD-2 resin extract was used to determine the PAH content in the flue gas. PCDD/F and dioxin-like PCB content in the flue gas was obtained analyzing the PCDD/Fs and dioxin-like PCBs retained in the glass fiber filter and those adsorbed in the XAD-2 resin. The analysis of all of these compounds was made following the same analytical methods that for the samples obtained in the laboratory reactor runs.

Ash obtained in the combustion carried out in the residential stove was analyzed for the dioxin-like compound content. Ash was digested with 1 N HCl shaking for 3 h at room temperature before Soxhlet extraction with toluene and analyzed according to the same method that for XAD-2 extracts.

4. Results and discussion

Table 3 shows the experimental results corresponding to the formation of carbon oxides, light hydrocarbons and PAHs obtained in the runs carried out with the laboratory reactor at 500 °C and 850 °C and with the residential stove (mean gas temperature in the sampling port around 220 °C). It can be observed that the ratio

$CO/(CO + CO_2)$ is close to 0.8–0.9, indicating similar combustion conditions concerning the formation of carbon oxides in the different runs.

Concerning the formation of light hydrocarbons, it can be observed that the emission factors corresponding to the run carried out at 500 °C are much higher than the corresponding values for the other two runs.

In all the runs nearly the same PAHs were identified, being naphthalene the main produced. This trend was also observed by Jenkins et al. (1996a,b) in different laboratory test on emissions from burning barley, corn, rice and wheat field residues. In the combustion in the laboratory reactor at 500 °C the highest total yield for PAHs was obtained.

Table 4 shows the PCDD/F content in the tomato plant, in the emissions of the different combustion runs (laboratory reactor and residential stove) and also in the ash obtained in the combustion in the residential stove and in a sample of ash collected from the open burning of tomato plant in the greenhouse. There are differences in the total toxicity equivalence (TEQ) achieved by using the international toxicity equivalence factor or World Health Organization toxicity equivalence factor (I-TEF or WHO-TEF), because of I-TEQ does not consider the dioxin-like PCBs. In this paper Total PCDD/F and PCB content was calculated according to WHO-TEF-2005 (Van den Berg et al., 2006).

The most important 2,3,7,8-substituted congeners in tomato plant were OCDD and OCDF, although 2,3,4,7,8-PeCDF contributed with the highest value to WHO-TEQ. The same trend was observed by Martínez et al. (2000) in several burnt and unburnt vegetation samples.

As we can see in Fig. 3, the emission homologue distributions for combustion in the laboratory reactor at 850 °C and in the residential stove are very similar; the furans are dominated by the TCDFs, and the polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, by TCDDs, PeCDDs and HpCDD that have the same contribution. The PCDFs dominate the PCDDs by a factor of 3 for combustion at 850 °C, and nearly 7 for the combustion in the residential stove. Gullet et al. (2006) obtained the same homologue profile for the emissions from simulated sugarcane field burns. However, the combustion of tomato plant at 500 °C in the laboratory reactor produces a different homologue distribution, where the polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins dominate the furans by a factor of 3. For this run, 1,2,3,7,8-PeCDD is the compound that most contributes to the total WHO-2005-TEQ and because of its high WHO-2005 toxicity factor

the combustion of tomato plant at 500 °C in the laboratory reactor produces a much higher WHO-2005-TEQ value of dioxin-like compounds compared to the other two runs.

With respect to the yields of the different dioxin-like PCBs the combustion of tomato plant at 500 °C in the laboratory reactor produces much higher amounts of these compounds than the other two runs. Due to their low toxicity factors, dioxin-like PCBs represent a low percentage of the total WHO-TEQ (PCDD/F + PCB) obtained in all the runs and in all the samples analyzed, except for the ash from open burning in the field, where dioxin-like PCBs represent nearly 22% of total WHO-TEQ (PCDD/F + PCB).

Comparing the ash obtained in the combustion in the residential stove with that collected in the field, it can be observed that for both ashes the sum of 2,3,7,8-substituted congeners is similar. Otherwise, total WHO-TEQ for ash obtained in the residential stove is nearly five times higher, due to OCDF which is the main compound obtained in the ash from open burning in the field. With respect to the dioxin-like PCB content, a higher value was also obtained for the ash from residential stove. For both ashes PCB 126 and PCB 169 are the dioxin-like PCBs that mostly contribute to the total WHO-TEQ.

Conesa et al. (2008) compared the emissions of PCDD/Fs ($\mu\text{g I-TEQ g}^{-1}$) in combustion at 850 °C in fuel-rich conditions with the same horizontal reactor used in this work for different materials. Combustion of tomato plant produces higher PCDD/F amount than the combustion of textile wastes, waste lube oil, meat and bone meals and waste paper; otherwise in combustion of PVC and some samples of sewage sludge much higher amounts of PCDD/Fs are obtained.

Gullet et al. (2006) burnt two sources of sugarcane in an enclosed monitored facility and obtained different average emission factors: 113.8 ng TEQ kg^{-1} burnt and 11.25 ng TEQ kg^{-1} burnt. Scheleicher et al. (2002) found an emission factor of 5.3 ng I-TEQ kg^{-1} straw burnt in a small farm-size boiler with a poor combustion and no flue gas cleaning. Ikeguchi and Tanaka (2000) burnt straw and rice straw in an open burn simulation facility and obtained 20.2 ng I-TEQ kg^{-1} burnt and 67.4 ng I-TEQ kg^{-1} burnt, respectively. Otherwise, Gullet and Touati (2003) obtained approximately 0.5 ng I-TEQ kg^{-1} burnt for both sources. All these results prove that not only the type of biomass but also combustion conditions have a significant effect on the resulting PCDD/F emissions.

Considering the WHO-TEQ values obtained in the different operating conditions: 1040 ng WHO-TEQ kg^{-1} for the fuel-rich

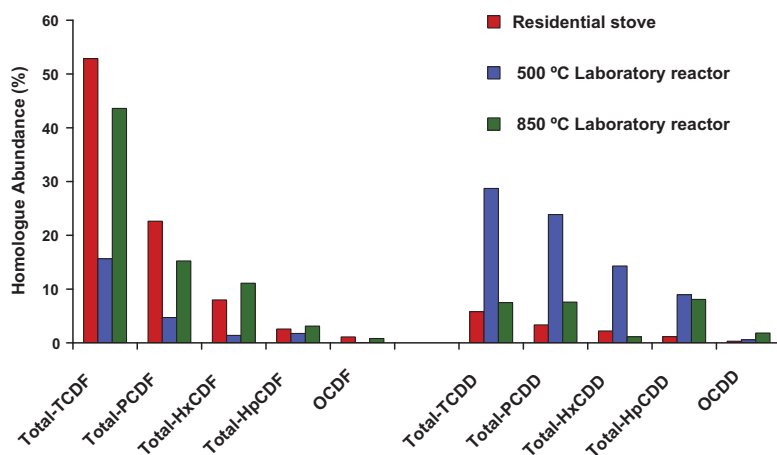


Fig. 3. Homologue profile of the tetra- to octachlorinated congeners for tomato plant combustion in a residential stove and a laboratory reactor at 500 and 850 °C.

combustion with the reactor at 500 °C, 108 ng WHO-TEQ kg⁻¹ for the fuel-rich combustion with the reactor at 850 °C, 0.22 ng WHO-TEQ kg⁻¹ for the combustion in the residential stove, we can remark the high value obtained at 500 °C with the reactor, probably as a consequence of two reasons: the reaction atmosphere, where there is a good mixture among all the reactants, and the fuel-rich conditions that cause the consumption of oxygen. However, large amounts of oxygenated precursors may have been formed. At 850 °C the cracking and oxidation reactions probably cause that final emission factor is lower than that at 500 °C. In the residential stove the mixing is not good and the formation of PCDD/Fs seems to be low in comparison with the values obtained with the reactor. The WHO-TEQ values obtained with the reactor at 850 °C and the residential stove are within range of those previously presented in the literature.

There is wide information about the mechanisms of formation of dioxins. Altarawneh et al. (2009) have presented a recent review of these mechanisms, with a large number of references. Three main pathways can be considered: (a) homogeneous phase, involving reaction of structurally related precursors, chlorobenzenes and chlorophenols, at 400–800 °C, (b) catalytic way with copper compounds and others metals from precursors at 200–400 °C, and (c) “De novo formation”, at 200–400 °C, from carbonaceous matrix and chlorine with catalysts (copper compounds mainly). The net yield of PCDD/Fs is a balance between formation and degradation pathways (thermal decomposition in gas phase or with catalysts).

In incinerators and furnaces, the most important formation pathways are the catalytic ones, but the formation at homogeneous phase can represent 20% of the total (Sidhu et al., 1995). Considering the experimental set-up used in this work, the homogeneous pathway can probably be the most important, but the catalytic pathway in the presence of the ash formed can also be important in the stove.

Acknowledgments

Support for this work was provided by Spanish MEC, research project CTQ2008-05520 (Spain) and ACOMP/2009/135 and PROMETEO/2009/043 from Generalitat Valenciana (Spain).

References

- Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., Mackie, J.C., 2009. Mechanisms for formation, chlorination, dechlorination and destruction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs). *Prog. Energy Comb. Sci.* 35 (3), 245–274.
- Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Martín-Gullón, I., Aracil, I., Gálvez, A., Moltó, J., Gómez-Rico, M.F., 2008. Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84 (1), 95–102.
- European Committee for Standardization, 1996. EN-1948-1. European Standard: Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDD/PCDFs. Brussels, Belgium.
- Font, R., Moltó, J., Gálvez, A., Rey, M.D., 2008. Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 85, 268–275.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistical Yearbook, 2005. <<http://www.fao.org/statistics/yearbook/>>.
- Gullet, B., Touati, A., 2003. PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue. *Atmos. Environ.* 37, 4893–4899.
- Gullet, B., Touati, A., Huwe, J., Hakk, H., 2006. PCDD and PCDF emissions from simulated sugarcane field burning. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6228–6234.
- Ikeguchi, T., Tanaka, M., 2000. Dioxins emission from an open-burning-like waste incineration: small incinerators for household use. *Organohalogen Compd.* 46, 298–301.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B., 1996a. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environ. Sci. Technol.* 30 (8), 2462–2469.
- Jenkins, B.M., Turn, S.Q., Williams, R.B., Goronea, M., Abd-el-Fattath, H., 1996. Atmospheric Pollutant Emission Factors from Open Burning of Agricultural and Forest Biomass by Wind Tunnel Simulations. California State Air Resources Board. NTIS PB97-133037.
- Lemieux, P.M., Lutes, C.C., Santoianni, A., 2004. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Prog. Energy Combust. Sci.* 30, 1–32.
- Martinez, M., Diaz-Ferrero, J., Martí, R., Broto-Puig, F., Comellas, L., Rodríguez-Larena, M.C., 2000. Analysis of dioxin-like compounds in vegetation and soil samples burnt in Catalan forest fires. Comparison with the corresponding unburnt material. *Chemosphere* 41, 1927–1935.
- Moltó, J., Conesa, J.A., Font, R., Martín-Gullón, I., 2005. Organic compounds produced during the thermal decomposition of cotton fabrics. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5141–5147.
- Moltó, J., Font, R., Conesa, J.A., 2006. Study of the organic compounds produced in the pyrolysis and combustion of used polyester fabrics. *Energy Fuels* 20, 1951–1958.
- Rowell, R.M., Young, R.A., Rowell, J. (Eds.), 1996. Paper and Composites from Agro-Based Resources. Analytical Procedures. CRC Press, (Chapter 3).
- Scheleicher, O., Jensen, A.A., Blinksbjerg, P., Thomsen, E., Schilling, B., 2002. Dioxin emissions from biomass fired energy plants and other sources in Denmark. *Organohalogen Compd.* 56, 147–150.
- Shun-I, S., Wen-Jhy, L., Long-Full, L., Jiao-Yan, H., Jen-Wei, S., Guo-Ping, C.C., 2008. Significance of biomass open burning on the levels of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in the ambient air. *J. Hazard. Mater.* 153, 276–284.
- Sidhu, S.S., Maqsood, L., Dellinger, B., Mascolo, G., 1995. The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-*p*-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols. *Combust. Flame* 100 (1–2), 11–20.
- Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), 1978. Preparation of Extractive Free-Wood. TAPPI Test Method T 12 os-75. TAPPI PRESS, Atlanta, US.
- Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), 1978. Acid-Insoluble in Wood and Pulp. TAPPI Test Method T 222 os-74. TAPPI PRESS, Atlanta, US.
- Technical Association for the Pulp and Paper Industries (TAPPI), 1978. Alpha-, Beta- and Gamma Cellulose in Pulp. TAPPI Test Method T 203 os-74. TAPPI PRESS, Atlanta, US.
- US EPA, 1996. Method 0023A: sampling method for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofuran emissions from stationary sources. <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/0023a.pdf>>.
- US EPA, 1986. Test Methods for Evaluating Solid Waste. Physical/Chemical Methods. Integrated Manual; United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, US.
- Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Denison, M., De Vito, M., Farland, W., Feeley, M., Fiedler, H., Hakansson, H., Hanberg, A., Haws, L., Martin, R., Safe, S., Schrenk, D., Tohyama, C., Tritscher, A., Tuomisto, J., Tysklind, M., Walker, N., Peterson, R.E., 2006. The 2005 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* 93 (2), 223–241.



Kinetics of olive oil pyrolysis

R. Font*, M.D. Rey

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 June 2012

Received in revised form 5 November 2012

Accepted 17 November 2012

Available online 27 November 2012

Keywords:

Olive oil

Waste

Pyrolysis

Kinetics

ABSTRACT

A kinetic study of olive oil pyrolysis has been carried out under different conditions by thermogravimetry. Nine TG runs were performed at nitrogen atmosphere, seven under dynamic conditions and two under dynamic + isothermal regime (constant heating rate until the set temperature was reached and then the set temperature was maintained constant). On the other hand, three dynamic runs were carried out with used olive oil.

In addition, a study of the thermal decomposition was also carried out in dynamic runs at helium atmosphere using TG–MS and TG–IR at nitrogen atmosphere in order to observe the evolution of some compounds and to discuss the information that could be obtained.

From the overall analysis of the data, a scheme of reactions was proposed and kinetic values were calculated by integration of the differential equations and minimizing the squared differences between the experimental and calculated values. An analysis of the influence of the initial mass on TG runs was performed on the assumption of vaporization processes.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Alternative and renewable energy includes a wide range of technologies such as wind power, solar power and biomass. One technique used to convert biomass into valuable liquid derivatives (bio-oil) is pyrolysis. Waste vegetable oils can be used for obtaining energy or fuels by thermal decomposition [1].

The pyrolysis of triglyceride materials has been studied by several authors. Maher and Bressler [1] presented a review of these processes, comparing pyrolysis of vegetable oils with biomass pyrolysis. Thermal cracking of vegetable oils represents an alternative method of producing renewable bio-bases products for use in fuel and chemical applications.

Jansson et al. [2] presented a list of compounds obtained in the pyrolysis of olive oils and other vegetable oils, obtained by a pyrolyzer and detected by GC/MS. The composition of the vapor phase can be close to that obtained from TG runs, although secondary reaction can continue the cracking reactions in gas phase. The list of organic compounds includes from gases such as propene to liquids such as oleic acid, docosene and octadecenal, corresponding to boiling points around 360 °C (633 K).

Concerning the pyrolytic decomposition, Santos et al. [3] determined the reaction order (between 0.95 and 1.82) and the activation energy (between 155 and 220 kJ/mol) for sunflower oil by TG. Correia et al. [4] deduced the variation of the activation

energy vs. mass loss of sunflower oil pyrolysis by TG, obtaining a nearly constant value around 201 kJ/mol. Melo et al. [5] deduced the variation of the activation energy (from 170 kJ/mol to 210 kJ/mol) for the sunflower oil pyrolysis and analyzed the effect of using mesoporous materials.

Considering the thermal decomposition under oxidative conditions, some references have been found with TG and/or DSC runs. Vecchio et al. [6] studied the thermal oxidative decomposition of olive oil by TG/DSC, considering two processes in the first apparent peak, obtaining apparent activation energy between 27 and 145 kJ/mol. Kotti et al. [7] proposed DSC runs to characterize the vegetable oils. Gouveia de Souza et al. [8] obtained the oxidation kinetics of sunflower oil by TG, considering three fractions where the interaction of the oxidation reactions is important. Santos et al. [9] obtained kinetic parameters for some edible oils, including olive oil, for the three decomposition events taken into account, where the activation energy varied between 78 and 370 kJ/mol.

In this paper, a complete kinetic study has been carried out with determination of the activation energy, reaction order and pre-exponential factor, discussing also the vaporization process.

2. Experimental

2.1. Raw material

Pure olive oil was selected as material for studying the kinetics since it is a homogeneous material. The oil was selected from a commercial firm in Spain. Applying the model to a used cooking

* Corresponding author.

E-mail address: rafael.font@ua.es (R. Font).

Table 1
Elemental analysis of olive oil and used olive oil.

	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)
Olive oil	79.4	12.3	0.0	0.0
Used olive oil	77.8	11.6	0.0	0.0

olive oil was also considered. The used cooking oil was obtained after four/five frying processes which corresponds to an average use of this oil. An elemental analysis of the major components was carried out in a Perkin-Elmer 2400. Table 1 shows the experimental values of the main elements for both olive oil and used olive oil.

2.2. Thermobalance

The TG runs for pyrolysis were carried out on a model TGA/SDTA851e/LF/1600 Mettler Toledo Thermobalance. This equipment has a horizontal furnace and a parallel-guided balance. In this way, positioning of the sample has no influence in the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The sample temperature was measured with a sensor directly attached to the sample holder.

Dynamic experiments were carried out at heating rates between 5 and 20 K/min, from the initial temperature 298 up to 850 K, including in this way the entire range of decomposition. Isothermal experiments started with a constant heating rate until the

desired temperature was reached and then the final temperature was maintained constant; the experiment was considered to be finished when the weight loss rate was very small. The mass of sample used varied between 1 and 5 mg, and under these conditions the heat transfer limitations can be neglected. The aluminum crucible is nearly cylindrical with 0.55 cm inside diameter and 0.45 cm height, and it has a small curvature at the bottom of the cylinder.

A pyrolysis run with a heating rate of 5 K/min using Avicel PH-105 microcrystalline cellulose was done. The kinetic values obtained showed good agreement with the results presented by Grønli et al. [10] in their round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. This experiment was used to check the good performance of the thermobalance.

The TG–MS runs were carried out on a Mettler Toledo TG-ATD model TGA/SDTA851e/LF/1600 coupled to a Thermostat GSD301T Pfeiffer Vacuum MS apparatus using helium as carrier gas and with the following operating conditions: mass sample around 5 mg, heating rate 30 K/min, ionization 70 eV, SIR detection of several ions: 4, 13–18, 25–32, 35–46 in one run and the following ions in another run: 4, 32, 43–46, 50–52, 55–58, 60, 65, 68, 73, 78, 91, 96, 105, 106. It was tested that the very small oxygen concentration in the helium used can cause a small oxidation of the sample and/or the volatiles evolved. The response of the different ions was divided by that of helium ($m/z = 4$) and subtracted from that corresponding to the beginning of the run.

The TG–IR runs were carried out in a Perkin-Elmer STA6000 and a Nicolet 6700 FT-IR using nitrogen as carrier gas, mass sample

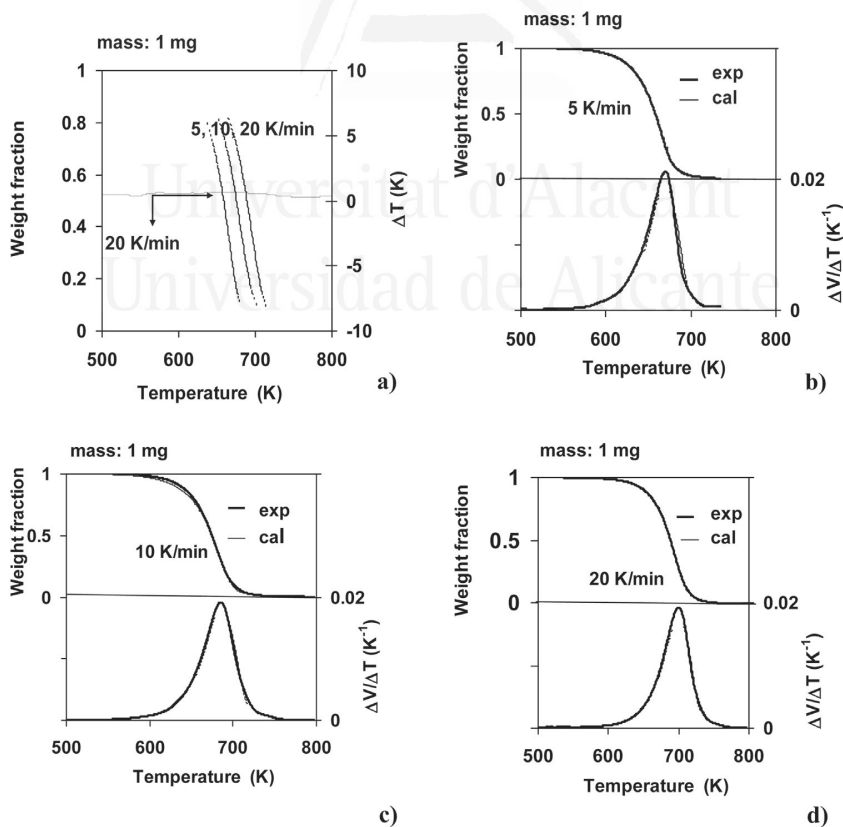


Fig. 1. TG and DTG for runs carried out at different heating rates and initial mass 1 mg.

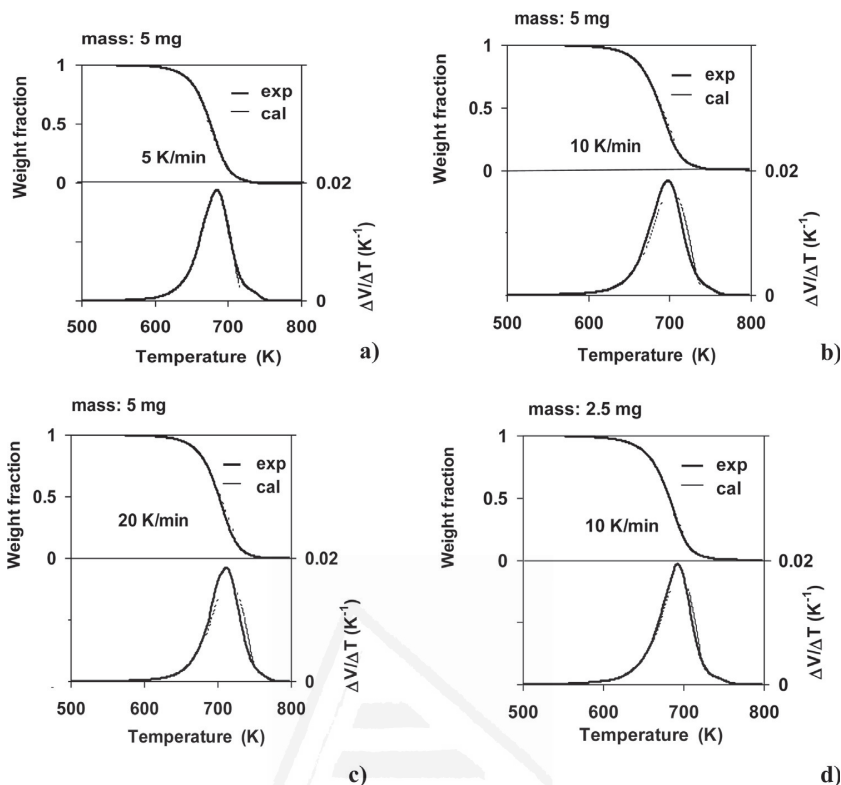


Fig. 2. TG and DTG for runs carried out at different heating rates and initial mass 5 mg and 2.5 mg.

around 12 mg, heating rate 30 K/min. The transmittance was measured from 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} .

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the experimental TG plots for pure olive oil at heating rates of 5, 10, and 20 K/min with 1 mg initial mass. In this figure, the weight fraction represents the residual mass fraction of the liquid including residue formed, non-vaporized or non-decomposed products and non-reacted initial liquid. The value of the increment of temperature, corresponding to the DTA, for a run is also plotted in a convenient scale, from -10 K which represents an endothermic process to 10 K corresponding to an exothermic process. It can be observed that there is only a very slight endothermic process at the first part of the run, due mainly to the vaporization of the humidity, and no changes are observed at the range where the decomposition takes place. Details of TG and DTG curves are shown in Fig. 1.

More TG–DTG runs were carried out at different heating rates, different initial masses, dynamic or dynamic+isothermal conditions: three dynamic runs with 5 mg initial mass at 5, 10 and 20 K/min (Fig. 2a–c), one dynamic run with an intermediate initial mass of 2.5 mg at 10 K/min (Fig. 2d) and two dynamic+isothermal runs carried out at 5 K/min to 625 K and 10 K/min to 650 K (Fig. 3) (this means that the first run – Fig. 3a – was carried out at constant heating rate 5 K/min to 625 K, and then this temperature was maintained constant, and the second run – Fig. 3b – was carried out in the same way).

Fig. 4 shows the experimental results corresponding to the three runs carried out at 10 K/min but with different initial mass, between 1 and 5 mg, a range of low initial values mass in which the heat and

mass transfer effects are negligible. In view of Fig. 4, it is deduced that the initial mass has a small but significant effect on the weight loss. Taking into account that the crucible size is always the same, the surface of the sample inside the crucible is constant, except at the end of the run, when irregular small liquid drops or a small lump of solid remains on the bottom of the crucible. The surface/initial mass ratio is different for the runs carried out with different initial masses, so vaporization process and/or decompositions with active centers on the surface would explain the different TGs shown in Fig. 4. For those cases where the vaporization and/or decomposition rate is proportional to the surface and consequently constant, the weight loss with respect to the initial mass is greater for small samples, and consequently the TG curve for 1 mg is on the left of the run carried out with 2.5 mg, and so on for the other two runs.

Fig. 5a–c shows the experimental results obtained for the three runs carried out with used olive oil at different initial mass and heating rate. Comparing Fig. 5a (used oil) with Fig. 1b (oil), both for 1 mg initial mass and 5 K/min heating rate, it can be observed that the curves are very similar, but in the case of used oil the decomposition is slightly advanced at lower temperatures and the DTG has a small shoulder at high temperatures, probably as a consequence of decomposition of high molecular weight compounds.

In view of the previous figures, it can be deduced that the results could apparently be analyzed regarding one fraction or two fractions to improve the correlation of the data, but with the consideration of the dependence of the decomposition on the initial olive oil mass. On the other hand, there is no residue at the end of the dynamic runs, or the residue is very small, within the error of the weight determination (weight fraction of residue at time infinity <0.001).

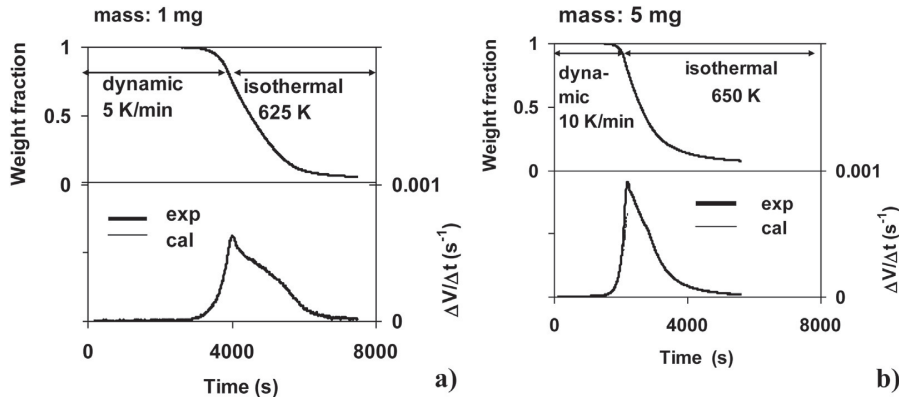
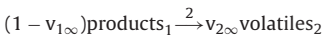


Fig. 3. Variation of weight fraction vs. time for two dynamic + isothermal runs.

4. Kinetic model

Several kinetic models were considered to reproduce the experimental results. The best model is the one with the following scheme of reactions:



where $v_{1\infty}$ is the maximum volume of volatiles of reaction (1) that can be obtained at time infinity and $v_{2\infty}$ is the maximum volume of volatiles of reaction (2) at time infinity. Taking into account that the final residue is negligible, $v_{2\infty}$ equals $(1 - v_{1\infty})$.

The concept of the conversion degree for each reaction is defined as the ratio between the mass fraction of volatiles obtained at any time during which the reaction takes place (V_i) and the

corresponding yield coefficient or the mass fraction of volatiles at time infinity, so

$$\alpha_i = \frac{V_i}{v_{i\infty}}, \quad i = 1-2 \quad (1)$$

On the other hand, the kinetic expression for reaction (1) can be written as:

$$\frac{d(V_1/v_{1\infty})}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt} = k_1(1 - \alpha_1)^{n_1} = k_1 \left(1 - \frac{V_1}{v_{1\infty}}\right)^{n_1} \quad (2)$$

and for reaction (2), taking into account that is a consecutive reaction, the expression is:

$$\frac{d(V_2/v_{2\infty})}{dt} = \frac{d\alpha_2}{dt} = k_2(\alpha_1 - \alpha_2)^{n_2} = k_2 \left(\left(\frac{V_1}{v_{1\infty}}\right) - \left(\frac{V_2}{v_{2\infty}}\right) \right)^{n_2} \quad (3)$$

More details about the explanation of the previous kinetic expression can be found elsewhere [11].

For the kinetic constants the Arrhenius equation is used:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right), \quad i = 1-2 \quad (4)$$

By integration of these equations, it is possible to calculate α_1 and α_2 at each time if the temperature program is known; the relationship between the α_i values and the weight fraction measured in the thermobalance (w) is related with the volatiles obtained (V) by:

$$\begin{aligned} w = \text{weight fraction} &= 1 - V = 1 - (V_1 + V_2) \\ &= 1 - (v_{1\infty}\alpha_1 + v_{2\infty}\alpha_2) \end{aligned} \quad (5)$$

In order to obtain a single set of parameters for the pyrolysis, the dynamic runs and the isothermal runs were correlated to the same set of parameters. The calculated values were obtained by integration of the differential equations presented previously by the Euler method, but considering and testing that the intervals of time were small enough so that the errors introduced were negligible. The optimization method of the Solver function in an Excel spreadsheet was used to minimize the differences between experimental and calculated weight loss and their derivatives. The objective function (OF) to minimize was the sum of the square differences between experimental and calculated weight loss values V and their derivatives multiplied by a factor in order to make the two terms similar, although this factor was changed in order to obtain

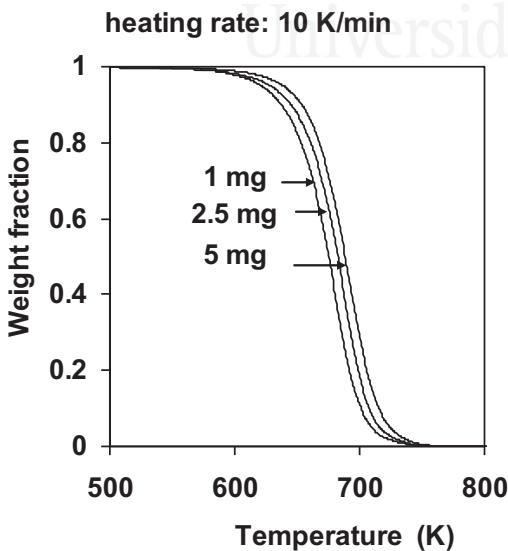


Fig. 4. Influence of the initial mass on the variation of the weight fraction vs. temperature.

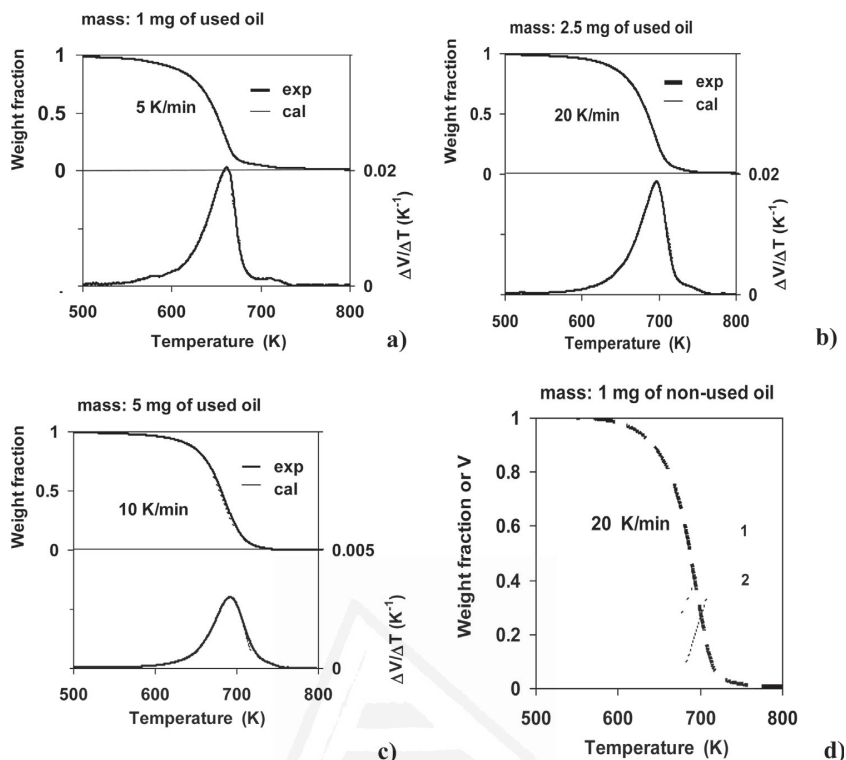


Fig. 5. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out with used olive oil and evolution of volatiles corresponding to a run with pure olive oil.

acceptable correlations:

$$\text{OF} = \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N (V_{m,j}^{\text{exp}} - V_{m,j}^{\text{cal}})^2 + \text{factor} \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N \left(\left(\frac{dV_{m,j}^{\text{exp}}}{dt} \right) - \left(\frac{dV_{m,j}^{\text{cal}}}{dt} \right) \right)^2 \quad (6)$$

where M is the number of runs and N is the number of points in each run.

The model validity has been tested calculating the variation coefficient (VC):

$$\text{VC} = 100 \sqrt{\frac{\text{OF}}{(N_{\text{total}} - P) \overline{V_{\text{exp}}}}} \quad (7)$$

where N_{total} and P are the number of data and parameters fitted, respectively, and $\overline{V_{\text{exp}}}$ is the average of the experimental values of fraction mass corresponding to the volatiles evolved. In order to improve the convergence to the best solution, and according to the procedure suggested by Martín-Gullón et al. [12], the optimization was performed in terms of a 'comparable kinetic constant' K_i^* instead of optimizing k_{oi} . This constant was calculated at a reference temperature around the maximum decomposition rate (T_{ref}). Value 0.64 was obtained from the optimization program for decreasing the great interrelation between the pre-exponential factor, the apparent energy and the reaction order:

$$K_i^* = k_i (0.64)^{n_i} = \left(k_{oi} \exp \left(\frac{-E_i}{RT_{\text{ref}}} \right) \right) (0.64)^{n_i} \quad (8)$$

From the optimized parameters K_i^* , E_i and n_i , the values of k_{oi} were deduced.

In accordance with the proposed model, the experimental variation observed in Fig. 4 cannot be satisfactorily reproduced. The same variation would be obtained for the runs carried out with different initial masses, so some considerations must be done to obtain an acceptable correlation model.

In a previous paper [13], it was observed that in the vaporization process, the weight loss is controlled by the vapor pressure on the liquid surface of the liquid inside the crucible and the diffusion through the crucible. This means that, when using the potential law as Eq. (2) with mass fraction, the pre-exponential factor is directly proportional to the inverse of the initial mass, and the reaction order is zero or very small. The apparent activation energy corresponds to the variation of the vapor pressure and the variation of the diffusion coefficient, and its value is normally less than that for kinetic reactions. There is also an influence of the heating rate, because an increase of the vaporization process can be due to natural convection as a consequence of variations of temperature. More details about the vaporization can be found elsewhere [13].

It was tested that satisfactory results could be obtained if the pre-exponential factor of reaction (1) was different for each heating rate or if correction factors were included with respect to the intermediate heating rate.

On the other hand, used oils can have a different composition so correction factors for reactions 1 and 2 have been included. The different composition can be due to the raw material and/or frying processes.

The 7 dynamic runs, 2 dynamic+isothermal runs with the olive oil and the 3 dynamic runs carried out with the used olive oil have been correlated together, and after the optimization process, the correlation parameters obtained are shown in Table 2: the pre-exponential factors for reaction (1) corresponding

Table 2
Correlation parameters.

	Reaction (1)		Reaction (2)	
Initial mass (mg)	1	2.5	5	
k_0 (s ⁻¹)	2.41×10^6	1.74×10^6	1.31×10^6	3.54×10^{13}
E (kJ/mol)	112.2	112.2	112.2	194.6
n	0.606	0.606	0.606	2.274
V	0.536	0.536	0.536	0.464
Factor for used oil, k_0 (s ⁻¹)	1.618	1.618	1.618	0.748
Factor for 5 K/min, k_0 (s ⁻¹)	0.869	0.869	0.869	1
Factor for 10 K/min, k_0 (s ⁻¹)	1	1	1	1
Factor for 20 K/min, k_0 (s ⁻¹)	1.313	1.313	1.313	1

to 10 K/min and correction factors for the other two heating rates, the pre-exponential factor for reaction (2), two apparent activation energies, two reaction orders, a factor for reaction (1) of used oil and a factor for reaction (2) of used oil. The calculated results (thin line) in Figs. 1–5 coincide with the experimental ones, and in some cases the coincidence is total, so only the experimental line is observed. The variation coefficient, considering all the results is 5.5%.

In view of Table 2, the following discussion is presented:

- The volatile masses of the two reactions considered are not very different, so both reactions are important to explain the weight variation. Fig. 5d shows the calculated variation of the volatiles evolved for reactions 1 and 2, in which a slight displacement of the evolution of one curve with respect to the other is observed. The first global reaction takes place between 550 and 725 K, whereas the second global reaction between 650 and 750 K. Similar results are obtained with used olive oil.
- For reaction (1), intermediate values of apparent activation energy (112 kJ/mol) and reaction order (0.606) are obtained, between those for vaporization process and for chemical decomposition. For vaporization process the reaction order is zero and the apparent activation energy is around 35–60 kJ/mol [13–17], whereas for chemical decomposition the reaction order can be close to unity and the apparent activation energy is much higher than the previous values shown for vaporization processes. Therefore, the reaction (1) considered represents a process with decomposition reactions and vaporization of the products obtained. This fact is consistent with the variation of the pre-exponential factor with the initial mass and with the heating rate as a consequence of the influence of the vaporization of some products within the whole process of reaction (1) [13–15]. It is known that olive oil is composed mainly of mixed triglyceride esters of oleic acid and palmitic acid and of other fatty acids, which decompose before vaporization. Triolein (symmetrical triglyceride derived from glycerol and three units of the oleic acid) can represent 4–30% of olive oil, and its estimated boiling point is 834–1120 K [18], which is higher than the experimental decomposition range. Previously, it has been commented that the first global reaction takes place between 550 and 725 K, and many of the products formed (detected by Jansson et al. [2]) such as oleic acid (633 K), have boiling points inside the decomposition interval indicating that the evolution from the surface of the liquid inside the crucible is a vaporization process. In the correlation presented, correction factors for the runs carried out at 5 K/min and 20 K/min, with respect to the 10 K/min run were obtained, indicating the higher heating rate, the higher pre-exponential factor. The latter can be considered as a consequence of the molecular + natural convection diffusion of products, favored by high heating rates increasing the natural convection inside the crucible. This result is consistent with the fact that inside this complex reaction, there is a vaporization process [13–15].

- For reaction (2), the apparent activation energy is 194.6 kJ/mol, which is a normal value for decomposition processes, and the reaction order (2.274) is a correlation parameter as a consequence of the complex reactions involved. This value of activation energy is close to those proposed for the sunflower oil pyrolysis [3–5].
- For used oils, correction factors for reaction (1) (1.618) and for reaction (2) (0.748) are obtained. These factors are consistent with the fact that used oil is partially degraded with regard to the initial oil, so the correction factor for reaction (1) is greater than unity, and the used oil also has compounds with higher molecular weights, so the correction factor for reaction (2) is less than 1.

The variation of the pre-exponential factor vs. the inverse of the initial mass m_0 , follows a lineal relationship:

$$k_{10}(\text{s}^{-1}) = 1.118 \times 10^6 + 1.313 \times 10^6 (1/m_0(\text{mg})) \text{ correlation coefficient} = 0.9876 \quad (9)$$

The lineal variation of the correction factors with the heating rate can be expressed as follows:

$$\text{Factor for } k_{10} = 0.0299(\text{heating rate (K/min)}) + 0.712, \text{ correlation coefficient} = 0.9991 \quad (10)$$

5. Analysis of the data obtained from the TG–MS equipment

Fig. 6 shows the variation of the intensity of some ions corresponding to water (18), carbon monoxide (28), carbon dioxide (44) and methane (15) in a helium atmosphere for olive oil carried out at 30 K/min. The study has been extensive considering the ions indicated in the experimental section. Regarding all the graphs obtained, in addition to Fig. 6, it can be outlined that there is a clear evolution of ethylene (ions 26 and 27), acetylene (ions 26 and 25) and other hydrocarbons (ions 25, 26, 27, 39, 40, 41). Nevertheless, the emission of aromatic compounds (benzene, toluene and xylenes-ions 78, 91 and 106-) is not detected.

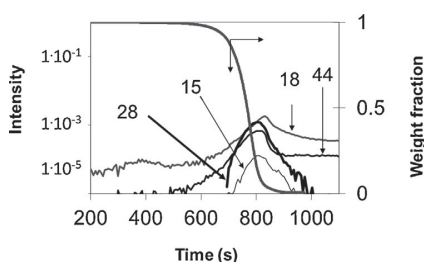


Fig. 6. Variation of intensity and weight fraction vs. time for a run carried out at 30 K/min in helium (ion 15 for methane; ion 18 for water; ion 28 for carbon monoxide, and ion 44 for carbon dioxide).

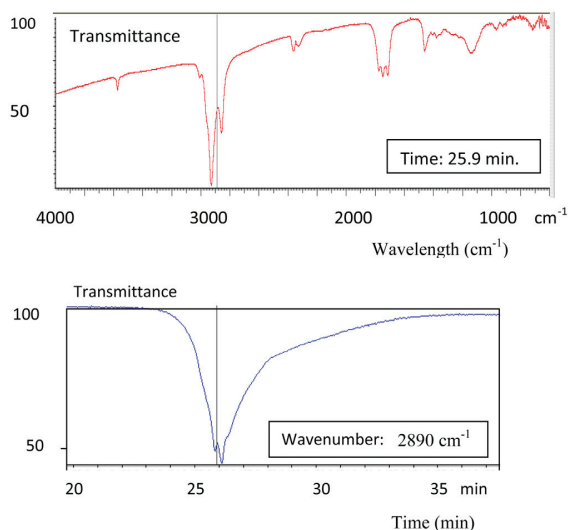


Fig. 7. Transmittance vs. wavelength for 25.9 minutes and transmittance vs. time for 2890 cm^{-1} .

The emission of acetaldehyde (ions 29 and 43) and other oxygenated compounds (ions 43, 45 and 46) can also be observed. However, considering that the ions can correspond to different but similar compounds, the results obtained must be tested with determination of specific compounds.

An interesting aspect of the TG–MS analysis is the evolution of HCl through ions 35 and 36, since it permits the exploration of the possible formation of chlorinated compounds in pyrolysis and combustion processes. In the case of olive oil, the emission of HCl is small but it can be detected.

On the other hand, the evolution of all the ions corresponding to different compounds is similar to the evolution of volatiles (observed from the TG variations and from Fig. 5d), so both reactions 1 and 2 contribute to the evolution of hydrocarbons and carbon monoxide in a similar way. Note that the intensities of the ion 18 (water) and 44 (carbon dioxide) do not decrease after the peak as a consequence of the small oxidation of compounds condensed in the connection tube between the TG and MS apparatus. The oxidation is due to the very small oxygen concentration in the helium but it is sufficient to cause this phenomena.

Similar results are obtained with the used olive oil. The HCl formation is also small and similar to that of pure olive oil.

6. Analysis of the data obtained from TG–IR equipment

Fig. 7 shows the results obtained with the dynamic run carried out at 30 K/min. The weight loss variation is similar to those shown in the previous figures.

Fig. 7a shows the transmittance at the time when the weight loss rate was high. The following peaks can be observed: 3580 cm^{-1} corresponds to OH bonds, 2920, 2850 and 1420 cm^{-1} to CH bonds and 1700–1800 cm^{-1} to CO bond. The small peak at 2350 cm^{-1} can correspond to carbon dioxide.

Fig. 7b also shows the variation of transmittance vs. time corresponding to 2890 cm^{-1} wavenumber. Similar variations can be seen at other wavenumbers. It seems that there are two overlapping processes, close to one another. This appears to confirm the two processes considered for the total decomposition.

Similar variations were obtained with the used olive oil.

7. Extrapolation of the kinetic data to real conditions

Kinetic equations deduced from TG studies in reactors can be used taking into account that in real conditions, apart from the chemical decomposition there can be internal and external mass and heat diffusions that cannot be ignored. The problem becomes complicated when there is a vaporization process, in which the weight variation depends on the vapor pressure of the evaporating liquid and the diffusion of the corresponding vapors. The problem can be still more complicated when the vaporization process takes place inside a complex process involving also decomposition reactions. In this later case, it can be concluded that the TG data cannot be extrapolated to reactors or only a proposal can be made, accepting it is just an approximation. In this section, this approximation is presented.

Taking into account the correlation data presented previously by Eq. (9), the minimal value of k_{01} is $1.118 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, corresponding to the case of high values of m_o when the vaporization is nil or small and the heating rate effect is not important. Therefore, a solution can be obtained with this value and the remaining correlation parameters shown in Table 2. Presumably the real weight loss would be faster than that calculated with this assumption. In this case, the effect of the vaporization process on the weight loss is minimized.

For the case in which volatilization can be significant, and considering the analysis done in a paper regarding the vaporization process [13], the pre-exponential factor k_{10} can be calculated by the equation:

$$k_{10}(\text{s}^{-1}) = [1.118 \cdot 10^6 + 1.313 \times 10^6 / (m_{o \text{ equiv.}}(\text{mg}))] \cdot (\text{diffusion factor}) \cdot (\text{heating rate factor}) \quad (11)$$

where $m_{o \text{ equiv.}}$ is the equivalent mass of the real condition to the TG run, which can be calculated by the expression

$$m_{o \text{ equiv.}}(\text{mg}) = [\text{mass}(\text{mg}) / \text{surface}(\text{cm}^2)] \cdot 0.237 \text{ cm}^2 = \text{density}(\text{mg}/\text{cm}^3) H_o(\text{cm}) \cdot 0.237 \text{ cm}^2 \quad (12)$$

where 0.237 cm^2 is the cross area of the crucible and the ratio mass/surface of the reactor equals the product of the liquid density (around 0.92 mg/cm^3) by the initial liquid height on the reactor surface where decomposition + vaporization take place.

The diffusion factor takes into account diffusion of the vapors inside the crucible, so the apparent kinetic constant is inversely proportional to the crucible height in pure vaporization processes with small samples, but in the case of reactors, this factor can be estimated by the following equation:

$$\text{Diffusion factor} = \left[\frac{0.45 \text{ cm}}{L_{\text{equiv.}}(\text{cm})} \right]^a \quad (13)$$

where L is the equivalent diffusion length for the real conditions, 0.45 cm is the crucible height, and “ a ” is an exponent with possible values: if the exponent “ a ” is zero, this factor is ignored, if “ a ” equals 1 the diffusion factor has a relatively important influence, and if “ a ” is 1–reaction order = $1 - 0.606 = 0.394$, the influence of the vaporization process is pondered in accordance with the obtained reaction order (if the reaction order were zero, the value of “ a ” should be unity).

The equivalent length $L_{\text{equiv.}}$ for reactors can be calculated as the ratio between the diffusion coefficient D of vapors and the mass transfer coefficient k_c , which can be estimated through specific correlations of the Sherwood number (Sh) with the Reynolds

number (Re) and Prandtl number (Pr), as explained elsewhere [13]. Schematically, the following expressions can be written:

$$L_{\text{equiv.}} = \frac{D}{k_c} \quad (14)$$

The previous equation is based on the “Phoney film theory”, in which it is assumed that the resistance to the mass transfer is equivalent to that of a layer with a thickness $L_{\text{equiv.}}$, which is valid for turbulent gas flows [19]. Consequently, the approximation performed in this section will depend on the assumptions considered.

On the other hand, in many processes, the relationships between the dimensionless numbers are presented by the following equation [19]:

$$\text{Sh} = a\text{Re}^n\text{Pr}^m \quad (15)$$

$$\text{Sherwood number} = \frac{\text{Sh} = k_c d_p y_{\text{gas,ml}}}{D} \quad (16)$$

where d_p is a physical magnitude (normally diameter of tube, packing, etc.), $y_{\text{gas,ml}}$ is the average of the inert gas concentration between that at the surface and that of the fluid (this is normally close to unity) and D is the diffusivity.

It can be deduced that an error in the estimation of the overall diffusivity is of relative small importance, because normally the exponent “ m ” of the Prandtl number is 0.3–0.4 in the correlations proposed in literature. From Eqs. (14) and (16), it is deduced that:

$$L_{\text{equiv.}} = \frac{D}{k_c} = \frac{D d_p y_{\text{gas,ml}}}{\text{Sh} D} = \frac{d_p y_{\text{gas,ml}}}{\text{Sh}} \quad (17)$$

Finally the heating rate factor can also be considered and in accordance with the Eq. (10) the expression is:

$$\text{Heating rate factor} = 1 + \frac{0.0299(\text{heating rate (K/min)} - 10)}{10} \quad (18)$$

where an estimation of heating rate is required. For isothermal runs or when the temperature is constant, the heating rate factor is 1.

Note that previous equations are proposed for estimating the pre-exponential factor k_{10} at operating conditions similar to those used for TG runs: initial liquid height and heating ranges. Outside these ranges, an analysis of the operating conditions must be carried out to propose acceptable values. The analysis presented in this section can be useful.

For used olive oils, the corresponding factor for k_{01} and k_{02} must be taken into account. It is also possible that the pre-exponential factors and the correction factor can change with oil composition, so the kinetic parameters could be fitted to other types of oils, similarly to that done with the used olive oil. The model presented can be useful to characterize the pyrolytic decomposition of similar oils, which can have slightly different correlation parameters.

8. Conclusions

A kinetic model for the pyrolysis of olive oil and used olive oil has been obtained to correlate dynamic and isothermal runs with the same set of parameters. Two reactions have been taken into account, where the first reaction is the one that represents a process involving vaporization of some products. The correlation model with the optimized kinetic parameters obtained satisfactorily reproduces the experimental results. A discussion on the

application of the parameters obtained for design or simulation of reactors has also been presented.

Acknowledgments

Support for this work was provided by PROMETEO/2009/043/FEDER of Generalitat Valenciana (Spain) and CTQ2008-05520 (Spanish MCI/research).

References

- [1] K.D. Maher, D.C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2351–2368.
- [2] K. Jansson, T. Wampler, C. Zawodny, Pyrolysis GC/MS used to profile cracking products of bio-oils. Technical Program-Pittcon (2007) http://www.analytix.co.uk/Products/Pyrolysis/CDS_pyrolysis_applications/Biofuels_Pittcon_paper.pdf (date: 05/09/2012).
- [3] A.G.D. Santos, V.P.S. Caldeira, M.F. Farias, A.S. Araújo, L.D. Souza, A.K. Barros, Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 106 (2011) 747–751.
- [4] I.M.S. Correia, M.J.B. Souza, A.S. Araújo, E.M.B.D. Sousa, Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 (2012) 967–974.
- [5] A.C.R. Melo, A.S. Araujo, E.F.B. Silva, R.M. Oliveira, V.J. Fernandes Jr., G.E. Luz Jr., A.G. Souza, Kinetic behavior of sunflower oil pyrolysis over mesoporous materials, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1340–1344.
- [6] S. Vecchio, L. Cerretani, A. Bendini, E. Chiavaro, Thermal decomposition study of monovarietal extra virgin olive oil by simultaneous thermogravimetry/differential scanning calorimetry: relation with chemical composition, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (11) (2009) 4793–4800.
- [7] F. Kotti, E. Chiavaro, L. Cerretani, C. Barnaba, M. Gargouri, A. Bendini, Chemical and thermal characterization of Tunisian extra virgin olive oil from Chetoui and Chemlali cultivars and different geographical origin, *European Food Research and Technology* 228 (5) (2009) 735–742.
- [8] A. Gouveia de Souza, J.C. Oliveira Santos, M.M. Conceição, M.C. Dantas Silva, S. Prasad, A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 265–273.
- [9] J.C.O. Santos, I.M.G. Santos, M.M. Conceição, S.L. Porto, M.F.S. Trindade, A.G. Souza, S. Prasad, V.J. Fernandes Jr., A.S. Araújo, Thermoanalytic, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 75 (2004) 419–428.
- [10] M. Grønli, M.J. Antal, G. Varhegyi, A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 38 (1999) 2238–2244.
- [11] R. Font, I. Martín-Gullón, M. Esperanza, A. Fullana, Kinetic law for solids decomposition. Application to thermal degradation of heterogeneous materials, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58–59 (2001) 703–731.
- [12] I. Martín-Gullón, M.F. Gómez-Rico, A. Fullana, R. Font, Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68–69 (2003) 645–655.
- [13] R. Font, M.F. Gómez-Rico, N. Ortuño, Analysis of the vaporization process in TG apparatus and its incidence in pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011) 89–96.
- [14] M.F. Gómez-Rico, I. Martín-Gullón, A. Fullana, J.A. Conesa, R. Font, Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68–69 (2003) 527–546.
- [15] M.J. Fuentes, R. Font, M.F. Gómez-Rico, I. Martín-Gullón, Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: decomposition and pollutants, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 79 (2007) 215–226.
- [16] A. Hazra, Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry, *Thermochimica Acta* 392–393 (1–2) (2002) 221–229.
- [17] R. Font, J. Moltó, N. Ortuño, Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94 (2012) 53–62.
- [18] S. Glisic, D. Skala, The prediction of critical parameters for triolein, diolein, monoolein and methyl esters (2010) <http://ebookbrowse.com/the-prediction-of-critical-parameters-for-triolein-diole-pdf-d33819114> (date: 05/10/2012).
- [19] W.J. Thomson, *Transport Phenomena*, first ed., Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.

Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model

Rafael Font*, María D. Rey, María A. Garrido

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, 03080 Alicante, Spain

Keywords: Olive oil, waste oil, thermo-gravimetric analysis, semi-global modeling, kinetics.

ABSTRACT. A kinetic study of the combustion of olive oil has been carried out under different conditions by thermogravimetry using two different TG apparatus. Several TG runs were performed at $N_2:O_2 = 4:1$ and $N_2:O_2 = 9:1$ under dynamic conditions and a dynamic + isothermal regime (constant heating rate until the set temperature was reached with the set temperature maintained constant thereafter). On the other hand, a number of dynamic runs were carried out on waste olive oil and waste mixed oil. Based on an overall analysis of the data, a scheme of four reactions was proposed and kinetic parameter values were calculated by integration of the differential equations and by minimizing the squared differences between the experimental and calculated values. An examination of the influence of the initial mass on TG runs was performed on the assumption of vaporization + chemical oxidation processes. The thermal decomposition was also carried out in dynamic runs at air atmosphere using TG-MS and TG-IR in order to validate the scheme of proposed reactions, the hypothesis of the formation of a carbonaceous residue and to study the evolution of several compounds.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1. INTRODUCTION

The increasing need of energy by segments of our society, the reduction of petroleum reserves and increased environmental concerns have caused biomass materials to gain much interest with respect to energy utilization. For example, waste vegetable oils can through thermal decomposition be used to directly obtain energy or fuels [1]. It is very important to perform thermal analysis of the oils to predict their behavior in real combustion systems. The combustion kinetics of these fuels gives relevant information on their thermal behavior and on the possible formation of a carbonaceous residue and its subsequent oxidation.

Jansson et al. [2] studied the pyrolysis of olive oils and other vegetable oils, and determined the evolved compounds on a Pyrolyzer/GC/MS. Gases such as propene and liquids such as oleic acid, docosene and octadecenal, with boiling points at around 360 °C (633 K), were found. In a combustion process these compounds are oxidized, which changes the composition of the gas phase.

The subject of a previous paper was a study of the pyrolysis kinetics of olive and used olive oil [3]. The pyrolytic decomposition was analyzed taking into consideration the vaporization process involved, and the results were compared with

a number of kinetic considerations discussed in other papers [4-6]. The proposed kinetic model considered two sequential processes: a first process, considering vaporization and decomposition, whose apparent activation energy and reaction order were 112 kJ/mol and 0.606, respectively, and a second process, whose apparent activation energy and reaction order were 194.6 kJ/mol and 2.274, respectively. The values obtained in both of these processes are acceptable; in the first process, the values are between those of the vaporization process and chemical decomposition, and in the second they were common values for decomposition processes.

Others have also studied the oxidative thermal decomposition in order to characterize vegetable oils [7,8]. Tran et al. [9] examined a number of mechanisms of the combustion of oxygenated compounds of biofuels.

Dweck and Sampaio [10] analyzed the thermal decomposition of commercial vegetable oils by TG/DTA and observed four decomposition steps. They proposed that the last one corresponds to the burnout of the residual carbonaceous material.

Concerning the global kinetics, Vecchio et al. [7] studied the oxidative thermal decomposition of single-varietal extra olive oil by TG/DSC, and observed a complex multistep decomposition. They attributed the first apparent peak to two different processes for the purpose of relating them to the chemical composition. From the first decomposition step they obtained apparent activation energies for the de-convoluted peaks ranging between 27 and 158 kJ/mol, and 31 and 278 kJ/mol for the first and second peaks, respectively. No other information concerning kinetic parameters was presented.

Gouveia de Souza et al. [11] elucidated the oxidation kinetics of sunflower oil by TG, by considering three decomposition steps in which the interaction of the oxidation reactions was important. The first step takes place between 503 and 653 K with reaction order around 1 and activation energy around 90-110 kJ/mol, in which the volatile

compounds were removed by the vapor generated during heating. The second is between 653 and 753 K with reaction order around 2 and activation energy of 205-300 kJ/mol. The third step takes place between 753 and 823 K and the deduced reaction orders and apparent activation energies were around 2 and 300-400 kJ/mol, respectively.

Santos et al. [12] considered three decomposition steps in the oxidative decomposition of a number of edible oils, including olive oil. Similar kinetic parameters were obtained. In the first step, the apparent activation energy was between 78 and 106 kJ/mol and the reaction order was between 0.92 and 1.06. In the second step, the apparent activation energy was between 208 and 349 kJ/mol and the reaction order was between 1.86 and 2.11. In the last step, an activation energy between 274 and 370 kJ/mol and a reaction order between 1.87 and 2.13 were obtained. No values were reported for the mass fractions of the volatiles evolved in each step.

Zhengwen [13] recently studied the combustion of cooking oil tar on a TG apparatus. He observed four DTG peaks after the initial evaporation of the absorbed water, and made several plots for correlating the data which suggest a model of First Order Reaction and Three-dimensional Diffusion Separate-stage. However, values for the apparent activation energy were not reported.

Vecchio et al. [14] studied the decomposition of triglycerides contained in olive oil by TG. They observed the presence of four decomposition steps and determined the kinetic parameters of the first two decomposition steps.

More recently, Tomassetti et al. [15] analyzed the thermal decomposition of saturated mono-, di- and tri-glycerides. They also observed four decomposition steps and proposed the kinetic parameters for the two or three first steps.

The decomposition kinetics of complex materials (synthetic polymers, biomass, oils, etc.) is a subject that deals with the examination and analysis of kinetic parameters, with a view to clarifying their

significance [16-18]. Thus, efforts to study the decompositions of substances such as vegetable oils can help to reduce the existing chaos in the field of reaction kinetics of complex materials.

In this paper, a kinetic model for the combustion of olive oil at air atmosphere and also in one that is oxygen-poor has been developed by simultaneous determination at each step of the kinetic parameters and the mass fraction of the volatiles. The experimental data are compared with those obtained by simulation using the deduced expressions. We also discuss the possibility of a carbonaceous residue formed during the thermal oxidation of the fuels in question, which has not been considered in previous papers. The kinetic study is analyzed by contrasting with the study on olive oil by Vecchio et al. [7], as well as other studies carried out on other vegetable oils. The kinetic model can be used to characterize certain decomposition steps of the edible oils and/or their corresponding wastes and to analyze the formation of a carbonaceous residue.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Raw material

Pure olive oil, waste olive oil and waste mixed oil were selected as materials for studying the kinetics. This study employed the same pure olive oil as a previous pyrolysis kinetic study [3]. The waste olive oil was obtained after four/five frying processes, which corresponds to an average use of this oil, and was also the same waste olive oil employed in the previous pyrolysis kinetic study [3]. Waste mixed oil, consisting of a mixture of different used cooking oils,

was also utilized to determine whether there are any great differences between the oils. An elemental analysis of the samples was carried out on a Perkin-Elmer 2400 to determine the mass fractions of carbon, hydrogen, nitrogen and sulphur; oxygen content was determined by a direct oxygen analysis carried out on a Flash-2000 Thermo Fisher Scientific; a LECO Instruments AC-350 calorimetric bomb was used to obtain the net calorific value. Table 1 shows the results of the elemental analysis and the net calorific values of the three samples tested. As observed, there are no big differences between the samples.

2.2 Apparatus and experimental procedure

The combustion runs at air atmosphere were carried out on two different TG apparatus whereas in the $N_2:O_2 = 9:1$ runs only one of them was used:

1) A Mettler Toledo Thermobalance model TGA/SDTA851e/LF/1600. This instrument incorporates a horizontal furnace and a parallel-guided balance. In this way, positioning of the sample has no influence on the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The sample temperature was measured by a sensor directly attached to the sample holder. Two different atmospheres were used; $N_2:O_2 = 4:1$ and $N_2:O_2 = 9:1$. The crucibles employed in the runs were a nearly cylindrical aluminum crucible of 0.55 cm internal diameter and 0.41 cm height, which is slightly curved at the bottom of the cylinder, and a cylindrical alumina crucible of 0.47 cm internal diameter and 0.42 cm height.

Table 1. Elemental analysis of the samples.

	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	Net calorific value (kcal/kg)
Olive oil	77.5	11.6	10.9	0.0	0.0	8884
Waste olive oil	77.2	11.6	11.2	0.0	0.0	8859
Waste Mixed oil	76.9	11.6	11.5	0.0	0.0	8784

2) A Perkin Elmer Thermobalance model TGA/SDTA-6000. This instrument incorporates a vertical furnace and a single beam vertical balance. As in the previous case, positioning of the sample has no influence on the measurement, and flow gas perturbation and thermal buoyancy are minimized. The SaTurnA sensor measures both the sample and reference temperature directly for superb performance. The alumina crucible used in all runs was nearly cylindrical with 0.65 cm internal diameter and 0.42 cm height and was slightly curved at the bottom of the cylinder. Synthetic air was used as fluid, so these results can be compared with the results obtained at $N_2:O_2 = 4:1$ using the Mettler Toledo Thermobalance.

Dynamic experiments were carried out at heating rates between 5 and 20 K/min, from the initial room temperature up to 850 K, including thus the entire range of decomposition. Isothermal experiments started at a constant heating rate until the desired temperature was reached and then the final temperature was maintained constant. The experiment was considered to have finished when the weight loss rate was negligible (less than $1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$). Small size samples, between 1 and 10 mg, were used in the runs.

A pyrolysis run at a heating rate of 5 K/min using Avicel PH-105 microcrystalline cellulose was done on each apparatus. The kinetic parameter values obtained showed good agreement with the results reported by Grønli et al. [19] in their round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry (at 5 K/min and 244 kJ/mol, the experimental and calculated data coincide, obtaining logarithmic values of the pre-exponential factors of around 18.8, a value within the accepted interval). These experiments were useful to check how well the two thermobalances performed.

The TG-MS runs were carried out on a Mettler Toledo model TG-ATD TGA/SDTA851e/LF/1600 coupled to a Thermostat GSD301T Pfeiffer Vacuum MS apparatus using $He:O_2 = 4:1$ as carrier gas. The operating conditions were: a mass

sample of around 5 mg, a 30 K/min heating rate, a 70 eV ionization energy, and SIR detection of several ions (4, 13-18, 25-32, 35-46 in one run and 4, 32, 43-46, 50-52, 55-58, 60, 65, 68, 73, 78, 91, 96, 105, 106 in another run). The response of each ion was divided by that of helium ($m/z = 4$) and afterwards the corresponding minimum value was subtracted from each response.

The TG-IR runs were carried out on a Perkin Elmer STA6000 and a Nicolet 6700 FT-IR using air as carrier gas, a mass sample of around 12 mg and at 30 K/min heating rate. The transmittance was measured between 4000 and 600 cm^{-1} .

3. RESULTS AND DISCUSSION

Most of the TG runs were carried out on the Mettler Toledo Thermobalance in the aluminium crucible. Figures 1 and 2 show the first experimental TG plots for the combustion of pure olive oil, which must be analyzed in order to understand subsequent runs and the proposed kinetic model. Figure 1a shows the TG runs carried out on the Mettler Toledo (M-T) instrument for combustion and pyrolysis of pure olive oil (data for the latter were obtained elsewhere [3]) at 10 K/min and for a 5 mg initial mass. As observed, the thermal decomposition is faster under oxidative conditions. It is possible that a carbonaceous residue has been formed by oxidation, whose subsequent combustion results in the presence of a fraction in the oxidation run curve on the right of the pyrolysis run curve. That this residue has been possibly formed should be confirmed by means of other techniques, such as TG-MS and TG-IR, since other explanations are also possible. Figure 1b shows the results of three runs carried out at 5, 10 and 20 K/min on an initial mass of 5 mg. It can be observed that the curves intersect, which also occurs in other series of runs. The exothermal nature of the combustion run can be confirmed from the variation in the temperature increment of the DTA corresponding to 20 K/min, by noticing that there is an increase in temperature

throughout the entire process and a peak that coincides with the weight that has been lost. Figure 1c shows the results of three TG runs carried out under the same operating conditions but varying the initial masses. It can be seen that there is a considerable difference between the experimental curves obtained for 1 and 5 mg on the one hand, and 10 mg on the other. Concerning the experimental data, Figure 1d shows the results of the TG (weight fraction) and DTG (mass fraction increment in volatiles per unit temperature increment, $\Delta V/\Delta T$) for a run carried out at 5 K/min on 5 mg of oil. Three peaks are visible at 600, 700 and 800 K (the label “cal” refers to data calculated by means of the proposed model). The results of two other runs carried out under the same operating conditions are shown in Figures 2a and 2b. Small differences between the DTG curves can be observed, which demonstrates again that the runs are not exactly reproducible. Figure 2c shows calculated results for the decomposition steps involved in the reactions that are proposed in the following sections. Figure 2d shows the

results of a run carried out at 20 K/min on 5 mg of oil. In light of the previous results, the following aspects deserve comment: a) at least three decomposition steps can be considered based on the presence of three peaks in the DTG runs, b) the run carried out on 10 mg has a curve that is very separated from the curves of the other two runs carried out on 1 mg and 5 mg, probably as a consequence of the large sample mass, which could cause the temperature of the samples to be different to that programmed (the effect of sample mass must be considered to obtain acceptable results) c) there could be a factor that leads to random behavior and provokes crossing of the curves. This can be attributed to a vaporization process, as in the case of the pyrolysis runs [3]. Previous studies have revealed that the vaporization processes exhibit a random variation in weight loss vs. temperature in dynamic TG runs done within the interval of vaporization, which is the result of irregular diffusion of vapours along the length of the crucible [20,21]. No other reasons for the random behavior have been found.

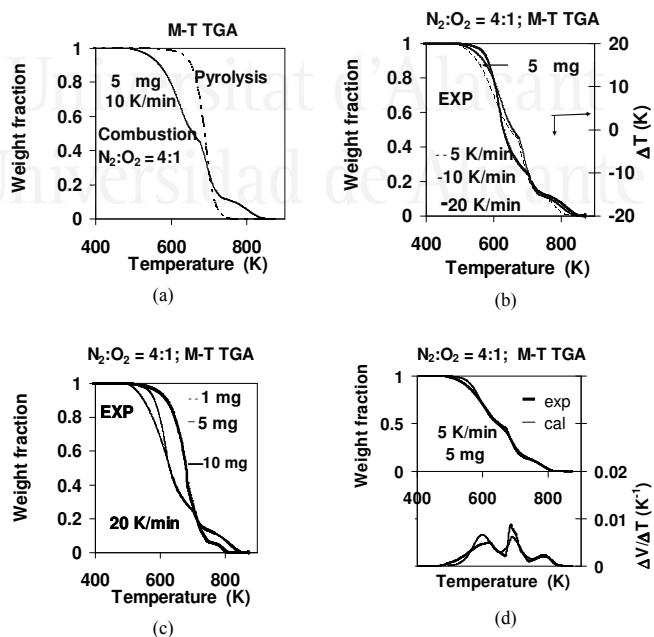


Figure 1. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out on different initial masses of pure olive oil at different heating rates.

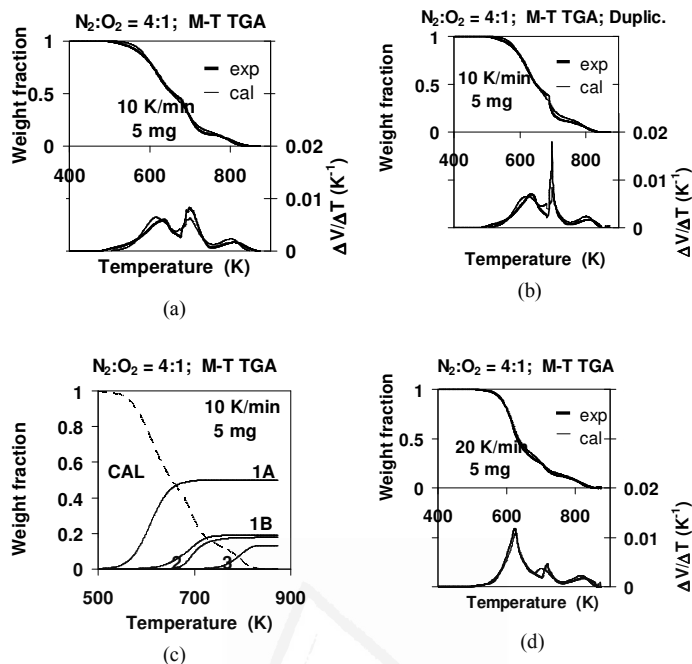


Figure 2. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out on 5 mg of pure olive oil at different heating rates (in Figure 2c: 1A, 1B, 2 and 3 is the weight fraction of volatiles evolved in reactions 1A, 1B, 2 and 3).

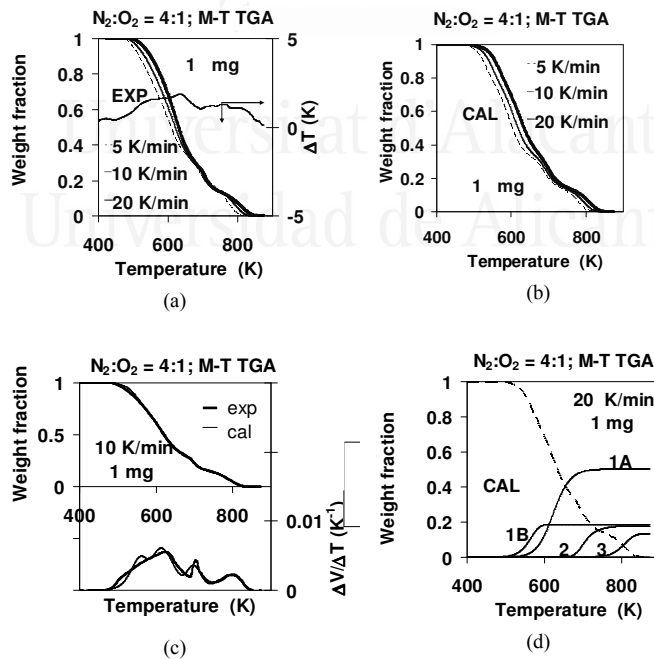


Figure 3. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out on 1 mg of pure olive oil at different heating rates (in Figure 3d: 1A, 1B, 2 and 3 is the weight fraction of volatiles evolved in reactions 1A, 1B, 2 and 3).

Figure 3 shows the results of runs also carried out on the Mettler Toledo Thermobalance, but now on 1 mg of pure olive oil. The DTA in Figure 3a is for the 20 K/min run and is indicative of an exothermic process throughout the entire run. The first of the three peaks in the DTG plot in Figure 3c is very broad, so presumably four decomposition steps, two decomposition steps corresponding to the broad peak and two decomposition steps from the following two peaks should be considered when analyzing the experimental data. Figures 3b and 3d show calculated data that will be

explained later. The analysis of the runs carried out at $N_2:O_2 = 9:1$ atmosphere, the results of the runs carried out with the Perkin Elmer Thermobalance and some results of the dynamic + isothermal runs are presented in Supplementary Material.

Figures 4a to c show the TG curves of runs carried out on pure olive oil, waste olive oil and waste mixed oil, respectively. The overall decomposition is similar in all cases in spite of the thermal treatment undergone by the waste oils. Another TG run carried out on waste olive oil at 10 K/min instead of 20 K/min is shown in Figure 4d.

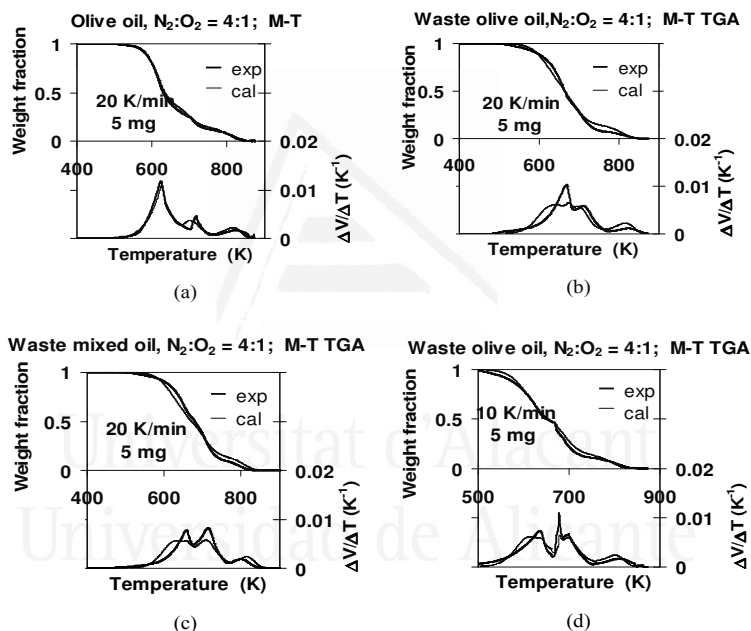


Figure 4. Variation of weight fraction vs. temperature for pure olive oil and waste oils.

Before turning to a description of the proposed kinetic model, the TG-MS and TG-IR data will be presented and analyzed since they are useful in identifying the different decomposition steps.

4. ANALYSIS OF TG-MS DATA

Figure 5 shows the results of the TG-MS run carried out on a 5 mg initial mass of pure olive oil at 30 K/min and at a $He:O_2 = 4:1$ atmosphere (the high heating rate was

required to obtain acceptable signals for the evolved ions). The intensity of a number of ions have been measured: water (18), carbon monoxide (28, including ethylene), carbon dioxide (44) and methane (15). It can be seen that the ion corresponding to water appears in the interval 500-750 K, coinciding with the thermal degradation of the olive oil, except in the last step. By contrast, ions of both carbon oxides appear throughout the entire decomposition process, from 500 to 850 K, indicating that the last decomposition

step corresponds to the combustion of a carbonaceous residue with formation of carbon oxides and very little or no formation of water.

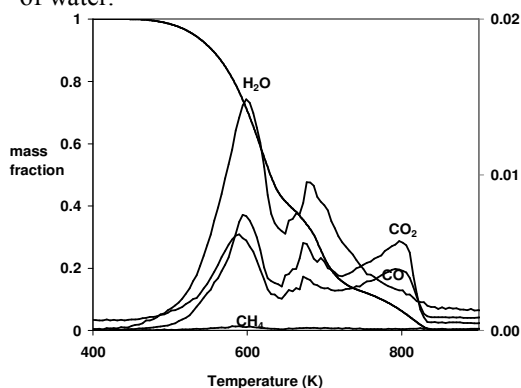


Figure 5. Variation of mass fraction and evolution of gases detected in the TG-MS run carried out on pure olive oil.

Considering the remaining TG-MS data, it seems that formaldehyde (ions 29 and 30), acetaldehyde (ions 29 and 43), ethylene (ions 27 and 26, because ion 28 also corresponds to carbon monoxide), acetylene (ions 26 and 25), other hydrocarbons (ions 25, 26, 27, 39, 40, 41 and 42) and other oxygenated compounds (ion 57) are formed inside the interval 500-750 K, including methane, as a consequence of the thermal decomposition. The study has been extensive considering all the ions listed in the experimental section. The emission of benzene, toluene or xylenes – ions 78, 91 or 106 – was not observed.

5. ANALYSIS OF THE TG-IR DATA

Figure 6 shows the results obtained in the dynamic run carried out on a 12 mg initial mass of pure olive oil at 30 K/min in air, on the Perkin Elmer TG and the Nicolet FT-IR apparatus. Figure 6a shows the transmittance at time 15.5 min, when the weight loss rate is high. The following peaks have been identified in accordance with NIST data base and Vlachos et al. [22]: 3400-4000 cm^{-1} and 1300-1600 cm^{-1} due to water vapor, 2300-2400 cm^{-1} and 700 cm^{-1} due to CO_2 , 2100-2200 cm^{-1} due to CO, 2850-3000 cm^{-1} due to C-H bonds, 1700-1800 cm^{-1} due to C-O bonds and 1150-1250 cm^{-1} due to C-O ester groups.

Figure 6b shows the variation of transmittance vs. time corresponding to a wavelength of 2930 cm^{-1} (C-H bond). Only one broad peak is observed. Similar trends occur in the case of the other wavelengths, except for those corresponding to CO and CO_2 (see Figure 9c where two broad peaks can be observed). This fact confirms the conclusion drawn based on the TG-MS results. The first broad peak in Figure 9c corresponds to decomposition reactions, whereas the second broad peak, only observed for CO_2 in Figure 6c and CO at its characteristic wavelength, correspond to the combustion of a carbonaceous residue accompanied by little or no formation of water and organic compounds. Similar trends were obtained in the case of the waste olive oil and waste mixed oil.

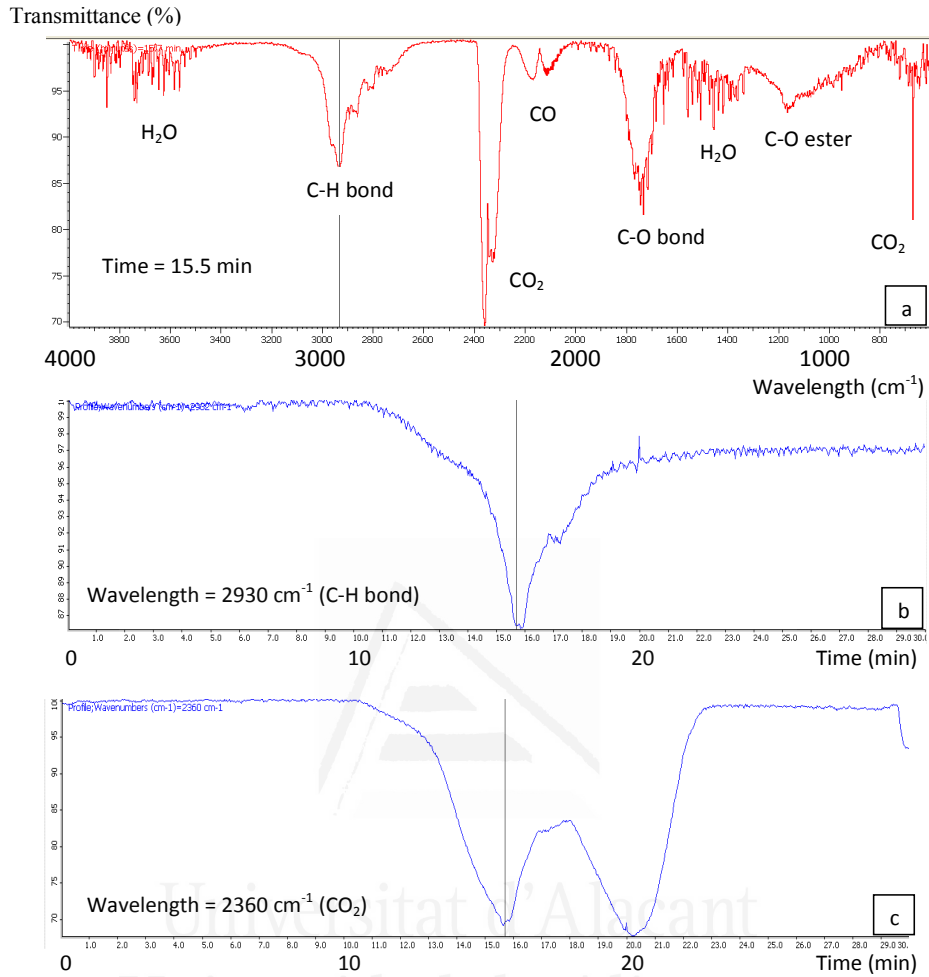
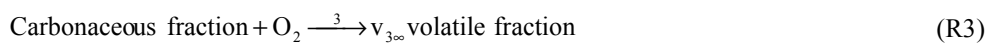
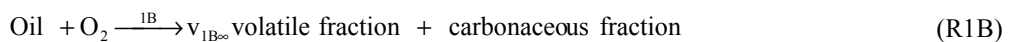
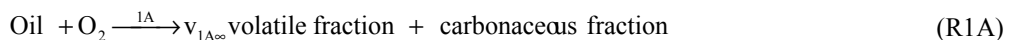


Figure 6. IR spectrum of the gases and volatiles evolved in a TG-IR run.

6. KINETIC MODEL

Several kinetic models were considered for the purpose of reproducing the experimental results. Since at least four decomposition steps must be taken into account, the

following scheme of four parallel reactions has been proposed (reactions 1A and 1B corresponding to the first broad peak, reactions 2 and 3 for the following peaks in DTG runs):



where $v_{1A\infty}$, $v_{1B\infty}$, $v_{2\infty}$ and $v_{3\infty}$ are the maximum mass fractions of volatile products of reactions 1A, 1B, 2 and 3, respectively, having been produced long after the reactions had gone to completion. Taking into account that the final residue is negligible, the sum of these maximum mass fractions of volatiles must equal 1. The carbonaceous fraction in question is the one produced by any of the reactions 1A, 1B or 2.

This kinetic model is based on the decomposition steps observed and must be considered as a simplification of the complicated network of reactions that take place. This kinetic model must be considered as a correlation of the experimental data obtained.

For every reaction, the conversion degree is calculated as the ratio of the mass fraction of volatiles obtained at any instant during the reaction (V_i) to the corresponding yield coefficient or the mass fraction of volatiles at time infinity ($v_{i\infty}$), or

$$\alpha_i = V_i / v_{i\infty} \quad i = 1A, 1B, 2 \text{ and } 3 \quad (1)$$

The kinetic equation of each reaction i can be expressed as

$$\begin{aligned} d(V_i / v_{i\infty}) / dt &= d\alpha_i / dt = k_i (1 - \alpha_i)^{n_i} \\ &= k_i (1 - (V_i / v_{i\infty}))^{n_i} \quad i = 1A, 1B, 2 \text{ and } 3 \quad (2) \end{aligned}$$

For reaction 3, the same kinetic model is assumed to apply on the grounds that the carbonaceous residue is formed at low temperatures prior to combustion.

The kinetic constants are obtained from the Arrhenius equation, or

$$k_i = k_{oi} \exp(-E_i / RT) \quad i = 1A, 1B, 2 \text{ and } 3 \quad (3)$$

By integrating the above equations, the conversion degrees can be calculated at every instant from a knowledge of the temperature program. The weight or mass fraction measured in the thermobalance (w) is related to the volatiles obtained (V) by:

$$\begin{aligned} \text{Mass fraction} &= 1 - V = 1 - (V_{1A} + V_{1B} + V_2 + V_3) = \\ &= 1 - (v_{1A\infty} \alpha_{1A} + v_{1B\infty} \alpha_{1B} + v_{2\infty} \alpha_2 + v_{3\infty} \alpha_3) \quad (4) \end{aligned}$$

Assuming initial values for all the kinetic constants (k_{oi} , E_i , n_i) and maximum mass fractions, $v_{i\infty}$, we calculated the conversion degrees by integrating the differential equations in Eq. (2) above, using Euler's method and small time intervals, as well as optimization with the Solver function in an Excel spreadsheet. We subsequently checked that integration by Euler's method was accurate by decreasing the time interval, which gave the same results. It has also been confirmed that the kinetic parameters obtained by applying the iso-conversional method [23] to a reaction, coincide with those employed in the simulations using Euler's method, for small time intervals of the same order as those used in this work. The objective function (OF) to minimize was the sum of the square differences between the experimental and calculated mass fractions:

$$\begin{aligned} OF &= \sum_{m=1}^M \sum_{j=1}^N (\text{mass fraction}_{m,j}^{\text{exp}} - \\ &\quad - \text{mass fraction}_{m,j}^{\text{cal}})^2 \quad (5) \end{aligned}$$

where M is the number of runs and N is the number of points in each run.

The validity of the model has been established by calculating the variation coefficient (VC):

$$VC = 100 \sqrt{(\text{OF} / (N_{\text{total}} - P)) / \text{mass fraction}_{\text{exp}}} \quad (6)$$

where N_{total} and P are the number of data values and parameters fitted, respectively, and $\text{mass fraction}_{\text{exp}}$ is the average mass fraction that remains inside the crucible, which is close to 0.5. In accordance with the approach proposed in Martín-Gullón et al. [24], the optimization was performed with respect to a 'comparable kinetic constant', K_i^* , instead of optimizing k_{oi} directly. This constant was calculated at a reference temperature (T_{ref}) around the maximum decomposition rate, after the inclusion of a factor $(0.64)^{n_i}$, as:

$$\begin{aligned} K_i^* &= k_i (0.64)^{n_i} = \\ &= (k_{oi} \exp(-E_i / RT_{\text{ref}})) (0.64)^{n_i} \quad (7) \end{aligned}$$

The number 0.64 was introduced to weaken the dependence of the reaction order and the other kinetic parameters on each other [24]. From the optimized parameters K_i^* , E_i and n_i , the values of k_{oi} can be deduced. Note that the parameter K_i^* is only used and valid for correlation purposes, since it facilitates optimization and decreases the computational time.

The optimization parameters for reactions 1A, 2 and 3 were K_i^* , E_i , n_i and $v_{i\infty}$. As for reaction 1B, they were E_{1B} , n_{1B} , $v_{1B\infty}$ and the value of K_{1B}^* in each run. The fact that K_{1B}^* varies between runs can be justified if a vaporization process takes place during the devolatilization process; it has been

established that the pre-exponential factor depends on the initial mass in the vaporization process, and that it can vary between similar runs due to a random process that depends on the heating rate [20,21].

To deduce the best kinetic parameters that minimize the objective function so that the experimental and calculated TG curves match, the data obtained with the Mettler Toledo TG apparatus at a $N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere were used as initial values. The same set of parameters was used in the runs carried out on the Perkin Elmer TG.

Table 2. Operating conditions and values of k_{o1B}

	$N_2:O_2$ ratio	M (mg)	Run	Heating rate (K/min)	TG Apparatus	Crucible Material	Height (cm)	Int. Diam. (cm)	k_{o1B} (s^{-1})	Parameter P	VC (%)
Olive oil	4:1	4.791	D	20	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$7.324 \cdot 10^8$	$2.18 \cdot 10^{-7}$	4.1
Waste olive oil	4:1	6.187	D	20	Mettler Toledo	Alumina	0.425	0.47	$3.481 \cdot 10^7$	$1.56 \cdot 10^{-7}$	7.1
Waste mixed oil	4:1	5.643	D	20	Mettler Toledo	Alumina	0.425	0.47	$1.361 \cdot 10^7$	$1.96 \cdot 10^{-7}$	7.9
Olive oil	4:1	5.024	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$1.354 \cdot 10^7$	$2.19 \cdot 10^{-7}$	4.1
Waste olive oil	4:1	5.020	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$2.513 \cdot 10^7$	$2.19 \cdot 10^{-7}$	4.7
Olive oil	4:1	4.996	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$2.468 \cdot 10^7$	$2.22 \cdot 10^{-7}$	4.7
Olive oil	4:1	5.242	D	5	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$7.257 \cdot 10^7$	$2.22 \cdot 10^{-7}$	5.1
Olive oil	4:1	1.120	D	20	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$4.682 \cdot 10^9$	$7.96 \cdot 10^{-6}$	4.7
Olive oil	4:1	1.095	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$5.945 \cdot 10^9$	$9.49 \cdot 10^{-6}$	7.2
Olive oil	4:1	1.047	D	5	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$7.508 \cdot 10^9$	$1.20 \cdot 10^{-5}$	6.9
Olive oil	4:1	5.025	D + I	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$2.709 \cdot 10^7$	$2.18 \cdot 10^{-7}$	4.8
Olive oil	air	5.205	D	20	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$1.104 \cdot 10^{10}$	$4.29 \cdot 10^{-5}$	9.3
Olive oil	air	5.051	D	10	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$5.418 \cdot 10^9$	$5.21 \cdot 10^{-5}$	6.8
Olive oil	air	5.138	D	5	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$1.889 \cdot 10^{10}$	$5.63 \cdot 10^{-5}$	19.3
Olive oil	air	10.096	D	20	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$8.099 \cdot 10^8$	$8.32 \cdot 10^{-6}$	4.4
Olive oil	air	10.808	D	10	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$1.788 \cdot 10^8$	$7.92 \cdot 10^{-6}$	7.5
Olive oil	air	10.855	D	5	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$7.504 \cdot 10^9$	$8.83 \cdot 10^{-6}$	7.7
Olive oil	air	10.115	D + I	20	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$7.804 \cdot 10^8$	$8.28 \cdot 10^{-6}$	2.9
Olive oil	air	10.966	D + I	10	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$7.466 \cdot 10^9$	$7.64 \cdot 10^{-6}$	8.8
Olive oil	air	5.152	D + I	5	Perkin Elmer	Alumina	0.645	0.42	$4.058 \cdot 10^{10}$	$5.59 \cdot 10^{-5}$	21.5
Olive oil	9:1	5.081	D	20	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$5.728 \cdot 10^7$	$1.89 \cdot 10^{-7}$	8.5
Olive oil	9:1	5.006	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$4.634 \cdot 10^7$	$2.20 \cdot 10^{-7}$	4.2
Olive oil	9:1	4.954	D	5	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$4.237 \cdot 10^7$	$2.55 \cdot 10^{-7}$	3.9
Olive oil	9:1	1.113	D	20	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$1.300 \cdot 10^8$	$8.09 \cdot 10^{-6}$	9.3
Olive oil	9:1	1.062	D	10	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$1.273 \cdot 10^8$	$1.02 \cdot 10^{-5}$	4.9
Olive oil	9:1	1.156	D	5	Mettler Toledo	Aluminium	0.41	0.55	$2.781 \cdot 10^9$	$9.35 \cdot 10^{-6}$	14.0

Table 2 shows the optimized pre-exponential factors k_{o1B} obtained in each run and Table 3 shows the kinetic parameters obtained for each reaction. With the optimized parameters, the mass fraction curves were calculated and plotted together with their experimental values, both TG and DTG, in Figures 1 to 4. The same was done in the case of the other tests. It can be seen that the calculated results agree well with the

experimental ones in most cases (reason why the small differences cannot be observed), demonstrating that the proposed model is useful for correlating the data. Figures 2c and 3d show the variation in volatile mass fraction for the four reactions: reactions 1A and 1B take place in the interval of 500-750 K, whereas reaction 2 and 3 take place in 700-800 K and 750-850 K, respectively.

The variation coefficient of each run was calculated using a mean value for the mass fraction of 0.5 in all the runs. Table 2 shows these results, where it can be seen that in the $N_2:O_2 = 4:1$ runs the variations are smaller than 10 %, except in the case of the two runs carried out on the Perkin Elmer TG at 5 K/min. This makes us confident about the ability of our kinetic model to correlate the

experimental results obtained from the two different TG apparatus. It is worth noting, however, that in the two runs where the VC exceeds 10 %, the experimental conversions are greater than those predicted by the model, and therefore the model is useful to check that a conversion is obtained or surpassed.

Table 3. Kinetic parameters for a $N_2:O_2 = 4:1$ and a $N_2:O_2 = 9:1$ atmosphere.

Reaction	Temperature Interval (K)	k_{10} (s^{-1}) for $N_2:O_2 = 4:1$ and air	k_{10} (s^{-1}) for $N_2:O_2 = 9:1$	E_i (kJ/mol)	n_i	$v_{i\infty}$ for $N_2:O_2 = 4:1$	$v_{i\infty}$ for $N_2:O_2 = 9:1$
1A	520-700	$5.979 \cdot 10^8$	$0.32 \cdot 5.979 \cdot 10^8$ (for 5 mg initial mass) $5.979 \cdot 10^8$ (for 1 mg initial mass)	127.3	1.73	0.502	0.532
1B	500-750 (depending on operating conditions)	see Table 2	see Table 2	124.2	1.07	0.187	0.198
2	700-800	$3.788 \cdot 10^{27}$	$0.32 \cdot 3.788 \cdot 10^{27}$	389.3	3.31	0.178	0.188
3	750-850	$5.040 \cdot 10^{13}$	$0.32 \cdot 5.040 \cdot 10^{13}$	240.7	1.08	0.132	0.080

The following analysis can be done based on the obtained kinetic parameters:

- Reaction 1A is the most important and contributes up to 50.2 % of the initial mass, whereas reaction 1B contributes only 18.7%. These two reactions have similar apparent activation energies – around 125 kJ/mol – and their reaction orders are 1.73 for reaction 1A, and 1.07 for reaction 1B. The obtained parameters are the result of the best correlation of the data, and consequently they have no clear physical meaning. This fact may indicate that the proposed scheme is an over-simplification of the real process. The relatively low apparent activation energy of reaction 1A and its reaction order of 1.73 indicate that there are many consecutive and parallel reactions giving rise to these correlation values.

-Where reaction 1B is concerned, the vaporization effect together with consecutive and parallel reactions give rise to a reaction order close to 1, a value between zero for vaporization processes and orders greater than unity that can be found in literature for

chemical reactions. The activation energy also has a low value, but is greater than that of a volatilization process (30-70 kJ/mol). It is curious that in the pyrolysis of olive oil [3] using the same thermobalance, there was also a first vaporization + reaction process, with a reaction order of 0.606 and an apparent activation energy of 112 kJ/mol, whereas in the case of reaction 1B in the combustion process, the reaction order is 1.07 and the apparent activation energy is 124 kJ/mol, a value close to 112 kJ/mol. Perhaps there is a similarity between the processes of pyrolysis and combustion, with the difference being that the oxidation of the reacting mass gives rise to an increase in the overall reaction rate because of oxygenated radicals.

The kinetic parameters of reactions 1A and 1B are comparable with those (reaction order around 1 and activation energy around 85-100 kJ/mol) obtained in the first step of the decomposition proposed by Santos et al. [12] and also comparable to those obtained by Gouveia de Souza et al. [11].

- For reaction 2, the apparent activation energy is high, 389 kJ/mol, and so is the reaction order, 3.31. These results have opposing effects: high activation energies mean sharp peaks in a DTG run, whereas high reaction orders mean broad peaks. Perhaps lower activation energies and reaction orders are also acceptable. Nevertheless, the obtained correlation values are optimal – also upon taking into account the other three decomposition steps and all the dynamic and dynamic + isothermal runs. Gouveia de Souza et al. [11] proposed activation energies of 205-300 kJ/mol and reaction orders of 2.0 or 2.1.

- Reaction 3 corresponds to the combustion of a carbonaceous residue, which is in keeping with the comparison between pyrolysis and combustion runs, and considering the TG-MS and TG-IR results. The activation energy and reaction order are 240 kJ/mol and 1.04, respectively, which are acceptable values for combustion processes. Gouveia de Souza et al. [11] proposed activation energies of 300-380 kJ/mol and reaction orders of around 1.9-2.1, which are similar to those proposed by Santos et al. [12].

Vecchio et al [14] presented DTG data of triglycerides: tristearate, trioleate, trilinoleate and trilinolenate. They observed three steps of decomposition: a first wide one, which can be decomposed in two for trioleate, a second step with an acute peak and a third step, which corresponds to the burnout of the carbonaceous residue.

The data presented in Table 3 correspond to a $N_2:O_2 = 4:1$ and $N_2:O_2 = 9:1$ atmosphere. The same set of parameters was used in the correlation of runs carried out at $N_2:O_2 = 9:1$ and $N_2:O_2 = 4:1$. However, several aspects are worth commenting:

- The pre-exponential factor k_{01B} of each run has been optimized, as was done in $N_2:O_2 = 4:1$ runs.

- It seems that less of the carbonaceous residue forms than in the case of $N_2:O_2 = 4:1$ runs, so that the mass fractions of the other reactions (1A, 1B and 2) increase, as shown in Table 3.

- For the runs carried out on 5 mg samples, the pre-exponential factor of reactions 1A, 2 and 3 decrease with respect to $N_2:O_2 = 4:1$ runs by a factor of 0.32, which is obtained experimentally by optimization when the corresponding experimental data are correlated. This factor corresponds to a reaction order of 1.64 with respect to the oxygen partial pressure, and was calculated as follows:

$$\frac{\log 0.32}{\log \left[\frac{P_{O_2} \text{ for } N_2 : O_2 = 9 : 1}{P_{O_2} \text{ for } N_2 : O_2 = 4 : 1} \right]} = \frac{\log 0.32}{\log \left[\frac{0.1}{0.2} \right]} = 1.64 \quad (8)$$

This reaction order is greater than unity probably as a consequence of diffusion of oxygen inside the crucible, which causes the oxygen concentration in the surface of the oil to be less than the external oxygen concentration.

- For the runs carried out on 1 mg samples, the pre-exponential factors of reactions 2 and 3 decrease by the same factor, 0.32. However, for reaction 1A, the pre-exponential factor is the same as in the $N_2:O_2 = 4:1$ run. This would indicate that in the case of reaction 1A, the oxygen is probably required as an initiator in oxygenated radical formation and as a reactant. For the runs carried out on 1 mg and 5 mg samples at $N_2:O_2 = 4:1$, and on 1 mg at $N_2:O_2 = 9:1$, there is sufficient oxygen present to achieve the maximum degradation rate, whereas for 5 mg at $N_2:O_2 = 9:1$ there is not, and thus the reaction proceeds more slowly. All these considerations highlight the complexity of the process.

Figure 4 shows the experimental and calculated results obtained for pure olive oil, waste olive oil and waste mixed oil by means of the same correlation procedure. This means that approximately the same kinetic model can be applied, although for certain waste mixed oils several runs should be done to confirm or modify the kinetic parameters

and the mass fraction of volatiles involved in each reaction.

The values of the pre-exponential factor k_{01B} have been correlated roughly by means of a parameter P, which is defined as:

$$P = (\text{initial mass in mg})^a \cdot (\text{heating rate in K/min})^b \cdot (\text{height in cm})^c \cdot (\text{diameter in cm})^d$$

The optimal values of a, b, c and d that obtain the best correlation between k_{01B} and P are as follows: $a = -2.3$, $b = -0.68$, $c = -3.5$ and $d = 16.0$. A logarithmic plot of k_{01B} vs. P is shown in Figure 7. The values of exponents a, b, c, d reveal a trend in the variation of process 1B, when vaporization is included. If the process were only vaporization of a pure substance in a pure molecular diffusion process, the expected values would be the following: $a = -1$; $b = 0$; $c = -1$; $d = 2$. The obtained values differ from these, but the positive and negative values follow the expected trend. The convective phenomena produced by temperature gradients, the formation of small drops at the end of the run and the shape of the crucible, which is not exactly cylindrical, can alter molecular diffusion inside the crucible, which is one of the factors controlling the vaporization rate [20,21].

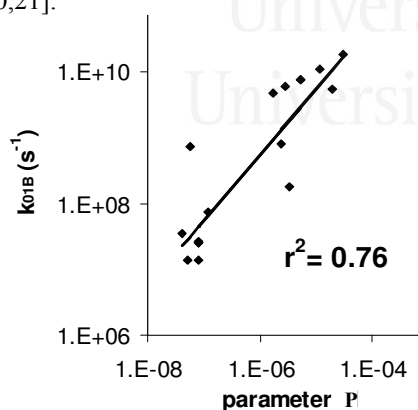


Figure 7. Variation of k_{01B} vs. parameter P.

7. APPLICATION OF THE KINETIC MODEL

The system of equations that we have deduced is useful to characterize the

decomposition of olive oil, waste olive oil and more approximately the decomposition of waste mixed oil. However, there are some aspects that merit consideration:

1. The mass fraction of the last reaction (combustion of the carbonaceous material) can depend on the combustion conditions and vary between 0.13 for $N_2:O_2 = 4:1$ and 0.08 for $N_2:O_2 = 9:1$. For intermediate conditions, an interpolation can be done. The mass fraction of the other reactions must be recalculated so that the sum of all fractions is equal to unity.

2. The value of the pre-exponential factor k_{01B} depends on operating conditions, so extrapolation of the TG data to industrial conditions may be risky. A first approximation would imply assuming that reactions 1A and 1B are similar, so that the kinetic parameters of reaction 1A can be used for the sum of the mass fractions of reactions 1A and 1B. An analysis of the operating conditions of the industrial process can also be done to estimate the equivalent diffusion length (mass transfer coefficient/diffusivity). This can be compared with the height of the crucibles that are used, in order to establish whether the vaporization process implied in reaction 1B is faster or slower than reaction 1A. In any case, the proposed approximation may be valid.

8. CONCLUSIONS

Four decomposition steps have been suggested for correlating the complex system of reactions involved in the combustion of olive oil. Reactions 1A and 1B take place at 500-750 K, reaction 2 at 700-800 K and reaction 3 at 750-850 K. In reaction 1B, which corresponds to a vaporization + reaction process, the observed random behavior is deduced to be the result of the vaporization process. The last reaction corresponds to the combustion of a carbonaceous residue.

The obtained kinetic parameters have been instrumental to satisfactorily simulating the experimental results.

The kinetic model might also be roughly applicable to waste olive oil and waste mixed oil, although where waste mixed oil is concerned, more runs should be done to confirm or vary the kinetic parameters.

The kinetic study carried out on different initial masses using two distinct TG apparatus together with TG-MS and TG-IR data, is useful for analyzing the thermal behavior of liquids and for explaining a number of random results in the TG and DTG data.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +34 96 590 35 46, Fax: +34 96 590 38 26, e-mail: rafael.font@ua.es.

ACKNOWLEDGMENTS

Support for this work was provided by PROMETEO/2009/043/FEDER of Generalitat Valenciana (Spain) and CTQ2008-05520 (Spanish MCI/research).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

REFERENCES

- [1] K. D. Maher, D. C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresource Technol.* 98 (2007) 2351-68.
- [2] K. Jansson, T. Wampler, C. Zawodny, Pyrolysis GC/MS used to profile cracking products of bio-oils. Technical Program-Pittcon (2007) (date: 05/09/2012; http://www.analytix.co.uk/Products/Pyrolysis/CDS_pyrolysis_applications/Biofuels_Pittcon_paper.pdf).
- [3] R. Font, M.D. Rey, Kinetics of olive oil pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 181-188.
- [4] A. G. D. Santos, V. P. S. Caldeira, M. F. Farias, A. S. Araújo, L.D. Souza, A. K. Barros, Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel, *J. Therm. Anal. Calorim.* 106 (2011) 747-751.
- [5] I. M. S. Correia, M. J. B. Souza, A. S. Araújo, E. M. B. D. Sousa, Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (2012) 967-974.
- [6] A. C. R. Melo, A. S. Araujo, E.F.B. Silva, R. M. Oliveira, V. J. Fernandes Jr, G. E. Luz Jr., A. G. Souza, Kinetic behavior of sunflower oil pyrolysis over mesoporous materials, *Fuel Process Technol.* 92 (2011) 1340-1344.
- [7] S. Vecchio, L. Cerretani, A. Bendini, E. Chiavaro, Thermal decomposition study of monovarietal extra virgin olive oil by simultaneous thermogravimetry/differential scanning calorimetry: relation with chemical composition, *J. Agric. Food Chem.* 57 (11) (2009) 4793-4800.
- [8] F. Kotti, E. Chiavaro, L. Cerretani, C. Barnaba, M. Gargouri, A. Bendini, Chemical and thermal characterization of Tunisian extra virgin olive oil from Chetoui and Chemlali cultivars and different geographical origin, *Eur. Food Res. Technol.* 228 (5) (2009) 735-742.
- [9] L. S. Tran, B. Sirjean, P-A Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels, *Energy* 43 (2012) 4-18.
- [10] J. Dweck, C. M. S. Sampaio, Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (2004) 385-391.
- [11] A. Gouveia de Souza, J. C. Oliveira Santos, M. M. Conceição, M. C. Dantas Silva, S. Prasad, A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil, *Braz. J. Chem. Eng.* 21 (2004) 265-273.
- [12] J. C. O. Santos, I. M. G. Santos, M. M. Conceição, S. L. Porto, M. F. S. Trindade, A. G. Souza, S. Prasad, V. J. Fernandes Jr., A. S. Araújo, Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils, *J. Therm. Anal. Calorim.* 75 (2004) 419-428.
- [13] X. Zhengwen, Kinetic study on pyrolysis and combustion of cooking oil tar under different air concentrations by using Macro-TG-FTIR analysis, *Disaster Advances.* 5(4) (2012) 1520-1524.
- [14] S. Vecchio, L. Campanella, A. Nuccilli, M. Tomassetti, Kinetic study of thermal breakdown of triglycerides contained in extra-virgin olive oil, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 91 (2008) 51-56.
- [15] M. Tomassetti, G. Favero, L. Campanella, Kinetic thermal analytical study of saturated mono-, di- and tri-glycerides, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112 (2013) 519-527.
- [16] A. K. Burnham, R. L. Braun, Global kinetic analysis of complex materials, *Energy Fuels* 13(1) (1999) 1-22.
- [17] E. Ranzi, A. Cuoci, T. Faravelli, A. Frassoldati, G. Migliavacca, S. Pierucci, S. Sommariva, Chemical kinetics of biomass pyrolysis, *Energy Fuels* 22 (2008) 4292-4300.
- [18] J. E. White, W. J. Catallo, B. L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 9 (2011) 1-33.
- [19] M. Grønli, M.J. Antal, G. Varhegyi, A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2238-2244.
- [20] R. Font, M.F. Gómez-Rico, N. Ortuño, Analysis of the vaporization process in TG

apparatus and its incidence in pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 91 (2011) 89-96.

[21] R. Font, J. Moltó, N. Ortuño, Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 94 (2012) 53-62.

[22] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, Applications of Fourier transformed-infrared spectroscopy to edible oils, *Anal. Chim. Acta* 573-574 (2006) 459-465.

[23] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1-19.

[24] I. Martín-Gullón, M.F. Gómez-Rico, A. Fullana, R. Font, Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 68-69 (2003) 645-655.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Supporting Information

Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model

Rafael Font*, María D. Rey, María A. Garrido

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, 03080 Alicante, Spain

In order to analyze the effect of the oxygen, several runs were carried out on 1 mg and 5 mg of pure olive oil at a $N_2:O_2 = 9:1$ atmosphere. The TG data of several runs are plotted in Figure S.1, which appear to undergo a decomposition process similar to those corresponding to the $N_2:O_2 = 4:1$ atmosphere.

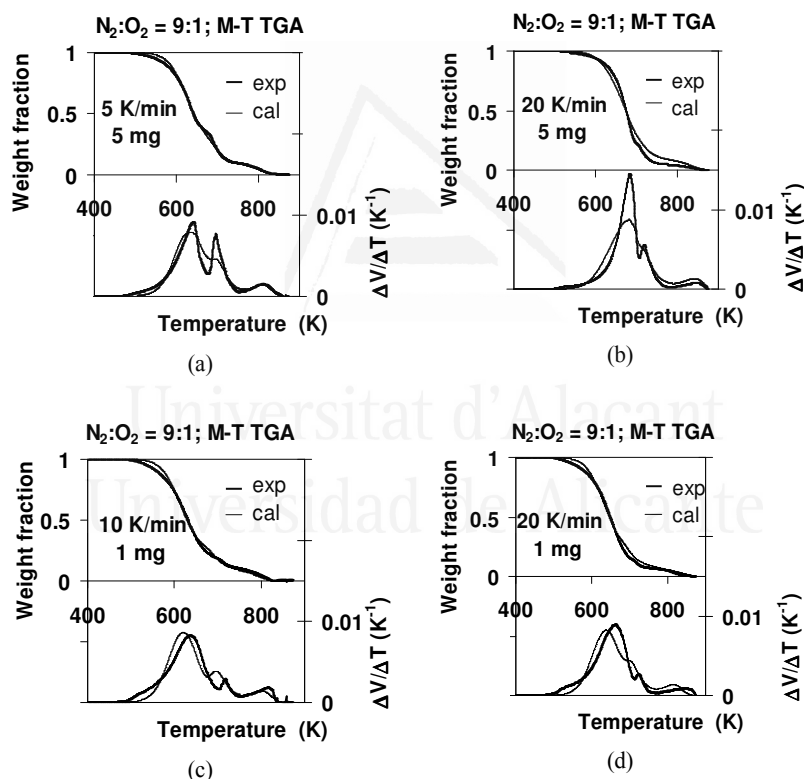


Figure S.1. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out on pure olive oil at $N_2:O_2 = 9:1$.

The decomposition process of the combustion runs was also studied on a Perkin Elmer Thermobalance, using air as carrier gas. Figure S.2a shows the results for three initial masses of pure olive oil: 2.5, 5 and 10 mg. As observed in the case of the other TG apparatus, the three curves have separated peaks. However, the bottom parts of the curves overlap for the 5 and 10 mg samples. For this reason, only runs carried out on 5 and 10 mg samples have been considered (it is possible that the calibration performed on 5 mg samples fails in the case of 2.5 mg samples in this apparatus; nevertheless, runs have been carried out on 5 mg samples, which can be employed in a

comparison with the other TG apparatus). TG curves for three runs are presented in Figure S.2b to d, where it can be seen that the behavior is similar to that observed in the case of the other TG apparatus.

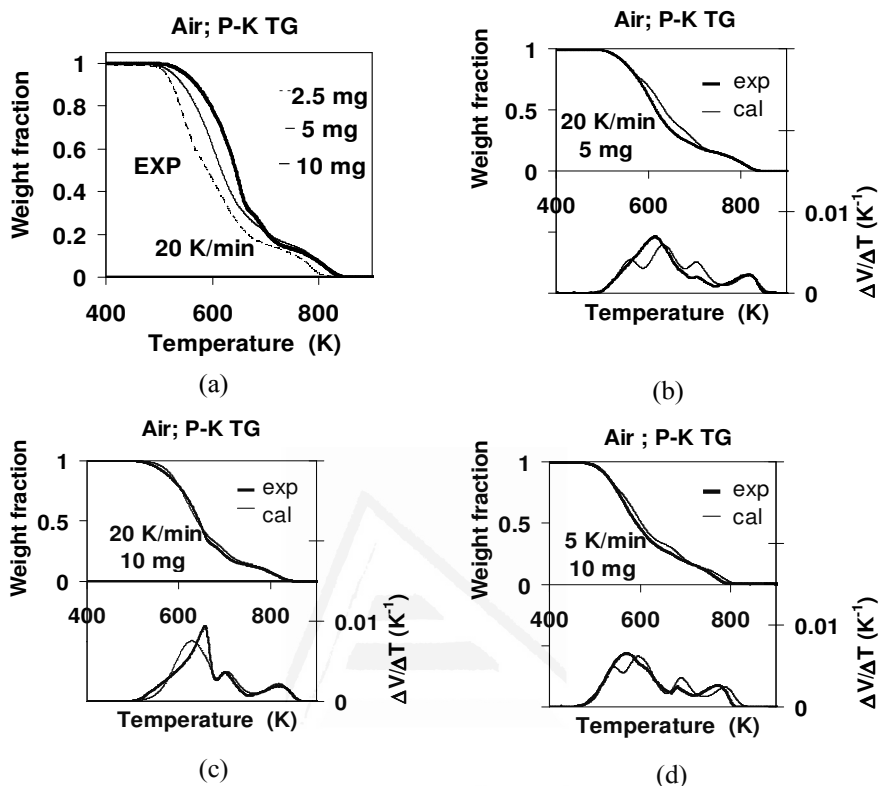


Figure S.2. Variation of weight fraction vs. temperature for runs carried out on pure olive oil on the Perkin Elmer TG.

Figure S.3 shows the results of four dynamic + isothermal runs (dynamic until a constant heating rate temperature is reached that is maintained constant thereafter) carried out on pure olive oil on the two TG apparatus. Different operating conditions were selected to prove whether or not the correlation model, which will be discussed later, is acceptable.

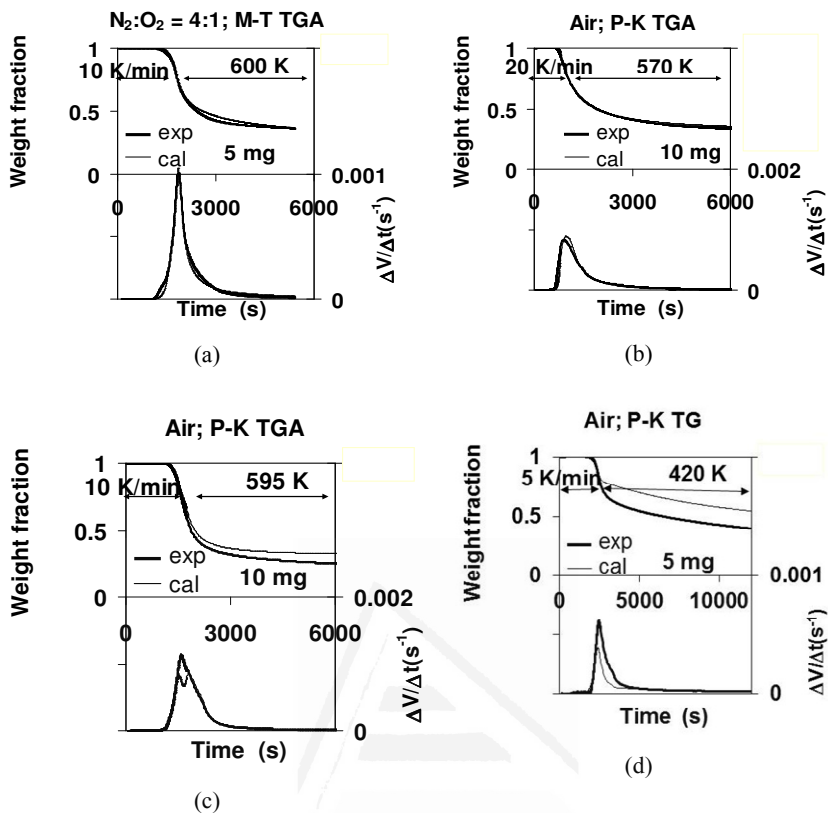


Figure S.3. Variation of weight fraction vs. time for isothermal runs carried out on pure olive oil on the two TG apparatus.

PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator

M.D. Rey*, R. Font, I. Aracil

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain.

* Corresponding author. E-mail address: md.rey@ua.es

Keywords: PCDD/Fs, emission factor, diesel vehicles, power generator.

Abstract

PCDD/F emissions from three light-duty diesel vehicles – two vans and a passenger car – have been measured in on-road conditions. We propose a new methodology for small vehicles: a sample of exhaust gas is collected by means of equipment based on United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) method 23A for stationary stack emissions. The concentrations of O₂, CO, CO₂, NO, NO₂ and SO₂ have also been measured.

Six tests were carried out at 90-100 km/h on a route 100 km long. Two additional tests were done during the first 10 minutes and the following 60 minutes of the run to assess the effect of the engine temperature on PCDD/F emissions. The emission factors obtained for the vans varied from 1800 to 8400 pg I-TEQ/Nm³ for a 2004 model year van and 490-580 pg I-TEQ/Nm³ for a 2006 model year van. Regarding the passenger car, one run was done in the presence of a catalyst and another without, obtaining emission factors (330-880 pg I-TEQ/Nm³) comparable to those of the modern van. Two other tests were carried out on a power generator leading to emission factors ranging from 31 to 78 pg I-TEQ/Nm³. All the results are discussed and compared with literature.

1. Introduction

There is growing concern about compounds and particles emitted by diesel engine exhausts since they contain carcinogenic substances [1]. It is widely known that internal combustion engines are also an important source of nitrogen oxides (NO_x) and particulate matter. These exhausts also contain other pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),

nitro-PAHs, VOCs (benzene, toluene, etc.), oxygenated compounds (formaldehyde, acetaldehyde, etc.) and other compounds which can be formed as a result of incomplete combustion. Already in 1986, Ballschmiter et al. [2] reported emissions of polychlorodibenzodioxins (PCDDs) and polychlorodibenzofurans (PCDFs) from automobile exhaust and compared these emissions with those from a municipal waste

incinerator. The combined effect of all these chemical pollutants can raise the potential hazard of the exhaust gases.

Internal combustion engines are widely used in applications ranging from small portable equipment to large stationary and marine engines. Overall, they consume fuel in large amounts and the potential for emissions of PCDD/Fs from these sources has to be carefully assessed.

Power generators producing electricity by means of an internal combustion engine are commonly used when there is a power deficit or when power cuts are a frequent occurrence. The legislation in some countries make it compulsory to install such equipment in places of considerable population density such as hospitals, factories, shopping centres, prisons, official buildings, etc.

It is not easy to quantify emission factors to gauge the incidence of vehicle emissions in dioxin inventories. There are published papers that propose such emission factors, but the range of values is rather wide. Table S1 of the supporting information shows data reported by different authors on PCDD/F emission factors for four groups of engines: leaded gasoline engines (LGE), unleaded gasoline engines (ULGE), heavy-duty diesel engines (HDDE) and light-duty diesel engines (LDDE) [3-30]. The emission factors are expressed in units of pg I-TEQ/Nm³, pg I-TEQ/km and pg I-TEQ/L fuel. Original data that are quoted directly from references are shown without parentheses. Table S2 of the supporting information shows the conversion factors deduced from the values in the references when there are data presented on different basis. These conversion factors have been used to estimate the emission factors in other units, which are presented in Table S1 between parentheses.

From Table S1, it can be noticed that there are three main groups of results: dynamometer tests for vehicles and engines, on-road tests and tunnel studies. There is also another study on a power generator that reports only a single range of values. The emission factors in pg I-

TEQ/Nm³ deduced for dynamometer tests are commonly very low whereas the emission factors reported for tunnel studies are much higher than those obtained by the other procedures. Several other aspects are worth commenting:

a) For LGE, the emission factors vary from 1.4 to 254 pg I-TEQ/Nm³.

b) For ULGE, these factors range from 0.03 to 301 pg I-TEQ/Nm³, except for the values of 625 and 650 pg I-TEQ/Nm³ estimated in two tunnel studies when vehicles circulated upwards.

c) For LDDE, the factors are between 0.06 and 47 pg I-TEQ/Nm³. The value of 47 pg I-TEQ/Nm³ was reported from a tunnel study where the contribution from heavy-duty diesel vehicles was also taken into account.

d) For HDDE, the emission factors vary between 0.04 and 121 pg I-TEQ/Nm³, except for one value of 470 pg I-TEQ/Nm³ when the diesel particulate filter is catalyzed with a copper-based fuel additive and two tunnel studies in which the emission factor was estimated to be 703 pg I-TEQ/Nm³.

Monitoring of real-world emissions of road vehicles is important for reviewing the effectiveness of control measures and for taking into account all real-world variables that may affect emissions [31,32]. We found only two papers in literature dealing with on-road procedures involving HDD vehicles that obtained small PCDD/F emission factors varying between 0.6 and 5.1 pg I-TEQ/Nm³. Only one paper on PCDD/F emissions from a stationary diesel engine has been found with emission factors of 1.5-6.1 pg I-TEQ/Nm³. No reference works dealing with on-road samplings in passenger vehicles have been found.

Table S3 of the supporting information summarizes some published data concerning the main congeners (without toxicity factors), the congeners that contribute to the total toxicity I-TEQ (taking into account the toxicity factors), and the percentage x 100 of PCDFs/(PCDFs+PCDDs) without and with TEF factors [2,3,6,8,15-19,21,22,24,26,27,29-33]. There is no uniform fingerprint but there are some significant aspects:

a) Concerning the congeners in many exhaust samples, OCDD exhibits one of the highest concentrations. Other congeners with relatively high concentration are HpCDD/Fs.

b) 2,3,4,7,8-PeCDF is among the congeners that contribute most to total toxicity I-TEQ.

c) In general, PCDFs occur in higher concentrations than PCDDs, although there are several references that report similar contributions from PCDFs and PCDDs, or where PCDD concentrations exceed those of PCDFs.

The objectives of this paper are to (i) prove a methodology for mobile sampling of PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles; (ii) compare these results with those obtained by other procedures; (iii) evaluate if other aspects such as catalyst, old or dirty exhaust tailpipes, mileage, fuel, automobile brand, etc., can be studied under real driving conditions; (iv) call attention to the pollution from small generators located on streets and in small shops, hospitals, etc. whose emitted pollutant gases can have a marked influence on the air quality of the surrounding areas; and (v) compare the results obtained from a stationary engine to those obtained on-road.

2. Materials and methods

Three diesel vehicles were selected for sampling: a 5-year-old Renault Kangoo van (RK1) (about 125000 km, 1500 cm³ cylinder, 2004 model year), another 5-year-old Renault Kangoo van (RK2) (about 125000 km, 1500 cm³ cylinder, 2006 model

year) and a 12-year-old VW Golf passenger car (about 200000 km, 1900 cm³ cylinder, 2000 model year). All three vehicles are equipped only with a diesel oxidation catalyst (DOC) to reduce hydrocarbons (HCs) and carbon monoxide (CO) emissions, but not with a diesel particulate filter (DPF) arranged in series with the DOC to reduce particulate matter. RK1, RK2 and the VW Golf belong to Euro 3, Euro 4 and Euro 2 stages, respectively. At the moment of sampling, the three vehicles were in a roadworthy condition and had passed all previous inspection tests in accordance with legislation.

The driving route selected for carrying out the tests was representative of a highway route, and the driving conditions were kept constant as far as possible during the samplings. The testing speed averaged around 95 km/h (2400 rpm) and a total distance of approximately 100 km was driven on an inclined motorway (slope of around 1.5%) between Alicante and Alcoy (Spain). Half the distance was uphill-, the other half downhill driving. A cold condition test, which comprised the first 10 minutes from the engine start, and a warm condition test, which took place from minute ten till the end, were done with the RK1 van to assess the effect of the engine temperature on the PCDD/F emissions. All samplings were performed from the same lot of standard diesel compliant with EN 590 standard. Tables S4-S6 of the supporting information show the results of the analyses carried out to the test diesel.

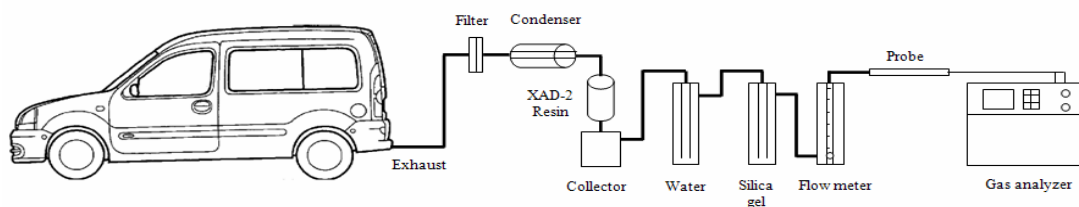


Figure 1. Scheme of the on-road dioxin sampling train.

Figure 1 shows a scheme of the on-road dioxin sampling train; it travelled inside the vehicle during samplings. This system enables measuring the emissions under real and representative driving conditions. Moreover, different parameters such as the exhaust gas composition were monitored and measured in real time and continuously. The exhaust was sampled directly during on-road operation by means of a modified version of the U.S. EPA Method 23 sampling train. Every effort was made to follow U.S. EPA Method 23 equipment and operational requirements. The sampling train consisted of a probe, filter, condenser, organic sorbent trap, flow meter and gas analyzer (pumping/metering system). The probe was designed specifically for these samplings since the one specified in the original method cannot be used under conditions prevalent during driving. It consisted of a stainless steel tube of 8 mm internal diameter starting inside the exhaust pipe and extending outward from it, forming a 90° angle to it further out as shown in Figure 1. A Teflon® tube connected the probe to a 9 cm glass filter housing containing a 9 cm quartz microfiber filter. The filters were supported in the filter housing by a perforated Teflon disk, sealed with Teflon-coated O-rings.

The particulate matter fraction of the sample was collected in the filter whereas the condensable PCDD/Fs were collected in a glass module containing about 40 g of XAD-2 sorbent resin. The two modifications with respect to U.S. EPA Method 23 were: the filter housing was not heated and the sample gases were not cooled before entering the sorbent module. These two modifications were necessary in view of the fact that no power was available due to sampling conditions. In any event, the XAD-2 module inlet temperature was measured and was always below 35°C, which is slightly above the inlet temperature limit specified in Method 23 but is below the temperature at which the resin begins to decompose. Collection of the condensate (1-2 mL) and rinses of the probe were done to minimize PCDD/F losses.

The exhaust was drawn through the sampling system with an IM 2800-P portable gas analyzer (IM Environmental Equipment Germany GmbH), which was also used as the pump. The sample flow rate was 1.6 L/min and the total sampling time was about 75 min. The sampling took place with the sample probe inlet positioned at the center of the 5 cm internal diameter exhaust pipe, and perpendicular to the gas flow. The sampling was not performed under isokinetic conditions because of the assumption that diesel particulate matter is sufficiently small to follow gas streamlines.

The IM 2800-P portable gas analyzer gives information in real time and continuously about the pumped gas in terms of the concentrations of O₂, CO, CO₂, NO, NO₂ and SO₂. The percentage of CO₂ is calculated from that of O₂ by a mass balance depending on the type of fuel used. Prior to each run, the gas analyzer was calibrated.

The power generator used to carry out the samplings was purchased from Franvicar® and is powered by a 3.8 kW KAMA air-cooled diesel engine; it was fueled with the same standard diesel as the one used in vehicle samplings. PCDD/F samples were collected following U.S. EPA Method 23. The all-glass sampling train consisted of a probe, a filter stage, a cooler, a condensate separator and an adsorber unit. The probe was covered by a stainless steel sheath and heated at 120°C. The filter housing containing a 9 cm quartz microfiber filter was kept in a heated (120°C), insulated enclosure whose temperature was monitored. The horizontal condenser and the module containing the XAD-2 sorbent resin were cooled using a submersible pump which provides chilled water to the condenser and sorbent trap water jackets. This ensures that the gas sample was not hot before entering the sorbent module. At the back of the sampling train, there was a metering/pumping system to control and measure various parameters such as probe temperature, filter temperature and the gas flow. As in the vehicle samplings, various parameters such as the exhaust gas composition were monitored and measured

using the IM 2800-P portable gas analyzer. The particulate matter fraction of the sample was collected in the filter whereas the condensable PCDD/Fs were collected in the XAD-2 sorbent resin. The total sampling time was one hour and about 0.7 Nm³ was sampled. The sampling took place with the sample probe inlet positioned at the center of the 25 cm internal diameter exhaust pipe and perpendicular to the flow. The sampling was not performed under isokinetic conditions for the reasons mentioned previously. During the sampling a 2000 W electric heater was connected to the power generator to guarantee higher fuel consumption and obtain denser exhaust fumes.

For both the vehicle studies and the power generator study, 40 µL of surrogate PCDD/F standard was added to the XAD-2 sorbent prior to the sampling and 40 µL of internal standard prior to sample extraction. The same set of isotopically labeled PCDD/F standards was also added to the filter prior to sample extraction. For the determination of tetra- through octa- CDDs and CDFs the U.S. EPA 1613 method was used. Every step (sample preparation, extraction and concentration, extract cleanup and HRGC/HRMS analysis) was done following the instructions of methods 0023A and 1613. After extraction was completed, the extracts were concentrated for cleanup. Sample cleanup included liquid-liquid extraction with acid and base, and HPLC using silica, alumina and carbon columns which was performed with a Power-PrepTM station from FMS (Fluid Management Systems). The filter and the XAD-2 resin were extracted

separately with toluene by Soxhlet extraction and analyzed individually, but combined for a single batch of data. Separation and quantification of PCDD/Fs were achieved by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) on an Autospec Ultima-NT high resolution mass spectrometer (Micromass, UK) with a positive electron impact (EI+) source and interfaced with a Hewlett-Packard (Palo Alto, CA, USA) 6890 Plus gas chromatograph equipped with a split/splitless injector. An Agilent DB5-MS chromatographic column (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm) was used.

Field blanks, laboratory blanks and the capacity to achieve surrogate and internal standard recovery criteria have been used to validate and qualify PCDD/F data. Quality control and quality assurance also included GC performance and MS sensitivity.

3. Results and discussion

Tables 1 and 2 show the experimental results for the Renault Kangoo vans and the VW Golf car, respectively, along with data on the combustion gases, driving and sampling conditions, amount of PCDD/Fs in the field blanks, PCDD/F congener concentrations and total pg I-TEQ on a Nm³, km and L fuel basis. The values of PCDD/F are the result of subtracting the blanks values to the corresponding values of the samples to eliminate any contribution apart from that of the samplings.

Table 1. Regulated pollutants, experimental conditions and PCDD/F emissions (pg/Nm³) of the two diesel vans.

	Diesel RK1						Diesel RK2		
	Field Blank	Test 1	Test 2	Field Blank	Test 3 (cold)	Test 4 (warm)	Field Blank	Test 5	Test 6
O ₂ (%)		12.5±2.2	10.3±2.2		15.9±1.9	13.4±2.5		12.9±2.3	12.5±2.0
CO ₂ (%)		6.4±1.7	6.2±1.7		3.5±1.4	5.3±1.9		5.8±1.8	5.9±1.5
CO (ppm)		76±180	93±232		163±126	73±149		88±190	114±152
CO (g/km)		0.14	0.17		0.54	0.14		0.16	0.19
SO ₂ (ppm)		14±10	3±3		6±3	16±6		166±93	231±76
NO (ppm)		89±58	108±89		32±10	54±16		107±76	130±103
NO ₂ (ppm)		3±3	8±8		1±1	3±2		64±18	85±17
NO _x (g/km)		0.18	0.23		0.12	0.12		0.39	0.47
Emitted gas (Nm ³)		136	138		26.5	125		148	129
Sampled volume (Nm ³)		0.123	0.115		0.0109	0.0780		0.104	0.0864
Distance (km)		95	95		10	84		103	95
Time (min)		76	74		8	58		74	65
Velocity (km/h)		95	95		95	100		100	105
	pg	pg/Nm ³		pg	pg/Nm ³		pg	pg/Nm ³	
2378-TCDF	1.2	106	144	1.1	247	94.9	0.65	26.8	28.9
12378-PeCDF	7.6	569	224	4.2	667	117	3.7	7.90	196
23478-PeCDF	8.6	540	633	5.2	658	185	4.0	62.1	267
123478-HxCDF	10.8	579	649	6.6	256	153	4.1	138	194
123678-HxCDF	9.4	451	401	4.9	402	132	3.5	149	187
234678-HxCDF	7.9	953	1290	4.1	439	318	3.5	86.7	162
123789-HxCDF	7.1	1050	846	3.9	101	56.4	2.5	67.5	168
1234678-HpCDF	11.2	16800	34900	7.0	3360	8940	4.7	724	416
1234789-HpCDF	5.2	478	355	4.0	64.0	59.0	3.3	20.8	72.0
OCDF	6.1	6910	11200	5.9	3760	1850	5.4	220	101
2378-TCDD	1.6	320	412	1.1	1010	124	1.0	67.8	70.7
12378-PeCDD	8.5	1160	912	5.3	1830	488	4.0	336	353
123478-HxCDD	8.4	681	674	5.0	429	114	4.2	18.1	147
123678-HxCDD	11.1	20900	37400	6.8	8120	6820	4.4	1020	551
123789-HxCDD	8.7	10200	16300	5.5	4490	3180	4.2	542	316
1234678-HpCDD	7.6	51400	87400	4.8	16000	12600	4.4	1370	874
OCDD	11.8	118000	172000	12.2	23100	22600	14.5	1730	2130
TCDFs		3530	5090		6200	1550		608	354
TCDDs		12800	17100		23700	7590		2700	1310
PeCDFs		3640	4600		5380	4280		684	661
PeCDDs		36700	62800		37100	22000		4680	2080
HxCDFs		20900	37800		6500	12800		911	663
HxCDDs		308000	278000		52600	50400		7990	3470
HpCDFs		34300	59900		5380	16000		1130	1110
HpCDDs		110000	200000		14100	25400		3790	2480
Total pg I-TEQ/Nm ³		5500	8380		3950	1790		495	582
Total pg I-TEQ/km		7850	12100		10500	2670		708	783
Total pg I-TEQ/L fuel		123000	191000		101000	41900		11100	12300

Table 2. Regulated pollutants, experimental conditions and PCDD/F emissions (pg/Nm³) of the diesel VW Golf car.

	Field Blank	Test 7	Test 8
		Car with catalyst	Car without catalyst
O ₂ (%)		12.1±2.6	12.9±2.6
CO ₂ (%)		6.2±2.0	5.6±2.0
CO (ppm)		353±63	565±66
CO (g/km)		0.60	1.1
SO ₂ (ppm)		37±25	54±26
NO (ppm)		272±167	181±132
NO ₂ (ppm)		57±20	83±20
NO _x (g/km)		0.66	0.62
Emitted gas (Nm ³)		125	139
Sampled volume (Nm ³)		0.094	0.092
Distance (km)		91	92
Time (min)		66	67
Velocity (km/h)		100	100
		pg	pg/Nm ³
2378-TCDF	0.68	14.5	12.2
12378-PeCDF	3.6	68.1	252
23478-PeCDF	8.8	60.0	201
123478-HxCDF	3.2	117	438
123678-HxCDF	3.1	109	506
234678-HxCDF	5.2	201	533
123789-HxCDF	4.8	149	778
1234678-HpCDF	10	177	627
1234789-HpCDF	3.7	229	1330
OCDF	7.4	177	1890
2378-TCDD	3.1	106	129
12378-PeCDD	5.3	23.7	399
123478-HxCDD	1.2	539	707
123678-HxCDD	10.2	423	368
123789-HxCDD	5.1	211	727
1234678-HpCDD	6.6	50.8	876
OCDD	9.3	193	1650
TCDFs		14.5	205
TCDDs		106	275
PeCDFs		128	453
PeCDDs		636	996
HxCDFs		577	2260
HxCDDs		1920	1980
HpCDFs		406	2140
HpCDDs		1150	2560
Total pg I-TEQ/Nm ³		332	880
Total pg I-TEQ/km		455	1330
Total pg I-TEQ/L fuel		7150	20900

Unexpectedly high emission factors have been obtained for the three vehicles studied. The results vary from 7.9 to 12, 0.71 to 0.78 and 0.46 to 1.3 ng I-TEQ/km for the light duty vans RK1, RK2 and the passenger car, respectively. These values are slightly higher or on the same order of the highest available published data: 1.3-9.5 ng I-TEQ/km [7], 0.72-9.5 ng I-TEQ/km [9], 0.91 ng I-TEQ/km [24] and 1.7 ng I-TEQ/km [26]. Tables S7 and S8 of the supporting information show the congener emissions in terms of pg I-TEQ/Nm³ and pg I-TEQ/km, respectively. It can be observed that oxygen levels fall within the 10.3-13.4 % range, except in the case of test 3 (cold), where the oxygen and carbon monoxide concentrations are higher than in the other tests; this fact is consistent with the initial period of engine warming. The levels of CO and NO_x are below or close to the emission limits proposed in the European legislation for new vehicles [34] which establish values of 1.0, 0.80 and 0.63 g CO/km in Euro 2, Euro 3 and Euro 4, respectively, and values of 0.65 and 0.33 g NO_x/km in Euro 3 and Euro 4, respectively. The sampled volume is much smaller than that of the emitted exhaust gas but can be considered as representative of the total volume.

As to the concentrations of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs, OCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F and 1,2,3,6,7,8-HxCDD, they constitute the four dominant congeners emitted by both RK1 and RK2. For the passenger car operating with the oxidation catalyst, the dominant congeners are OCDD, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDD and 1,2,3,6,7,8-HxCDD. These results are consistent with the data reported in several papers [16,19,22,24,26,33,35], with the exception of the HxCDD congeners mentioned above. Only the study made by the California Air Resources Board (CARB) [3] reported significant concentrations of the HxCDD homologue in heavy-duty diesel exhaust. For the passenger car operating without oxidation catalyst, the PCDD/F patterns are dominated by OCDD/F and 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, while there is no prevalence of the HxCDD homologue.

The existing differences in dioxin concentration between tests 1 and 2 (RK1 van) are attributed to dissimilarities in driving conditions considering the difficulty in maintaining driving conditions constant. The same consideration is made for the differences in dioxin concentration between tests 5 and 6 (RK2 van).

Concerning test 3 (cold conditions) and test 4 (warm conditions), which were carried out 2 days apart, it can be observed that the emission of PCDD/Fs was higher in the former than the latter. These results are consistent with the fact that in the cold period the formation of char particles and CO is greater than during the subsequent warm period, indicating that the combustion is not perfect and consequently there can be a parallel formation of intermediate organic compounds that can lead to the formation of many compounds, including PCDD/Fs. Regarding Table 2, it is important to note that the DOC reduces PCDD/F emissions by approximately 65%. Dyke et al. [22] claimed that the DOC had in their testing a major effect of reducing PCDD/F emissions by approximately 80%, from 97 to 23 pg I-TEQ/L of fuel. In all runs, the concentration of PCDDs in exhaust gases exceeds that of PCDFs.

Figure 2 shows the distribution of congeners for the light duty vehicles RK1 and RK2, expressed as pg I-TEQ/Nm³. The compounds that contribute the most to the total toxicity in the case of the RK1 van are 1,2,3,6,7,8-HxCDD (38-45%) and 1,2,3,7,8,9-HxCDD (18-19%) from among the PCDDs, and 2,3,4,7,8-PeCDF (3.8-5.1%) from among the PCDFs. The pattern changes when it comes to the cold test and the main contributors now are 2,3,7,8-TCDD (25%), 1,2,3,7,8-PeCDD (23%) and 2,3,4,7,8-PeCDF (8.3%). As far as the RK2 van is concerned, the total toxicity is still dominated by PCDDs, 1,2,3,7,8-PeCDD (30-34%), 1,2,3,6,7,8-HxCDD (9.5-21%), 2,3,7,8-TCDD (12-14%) and 2,3,4,7,8-PeCDF (6.3-23%) contributed most. When we compare these results with those reported in the literature and compiled in Table S3, we see that several authors [17,19,24,27]

reported 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD and 1,2,3,7,8-PeCDD as the main contributors to toxicity. However, we found no papers mentioning the high contributions

of 1,2,3,6,7,8-HxCDD and 1,2,3,7,8,9-HxCDD. In all runs, the PCDD contribution to I-TEQ is greater than that of the PCDFs.

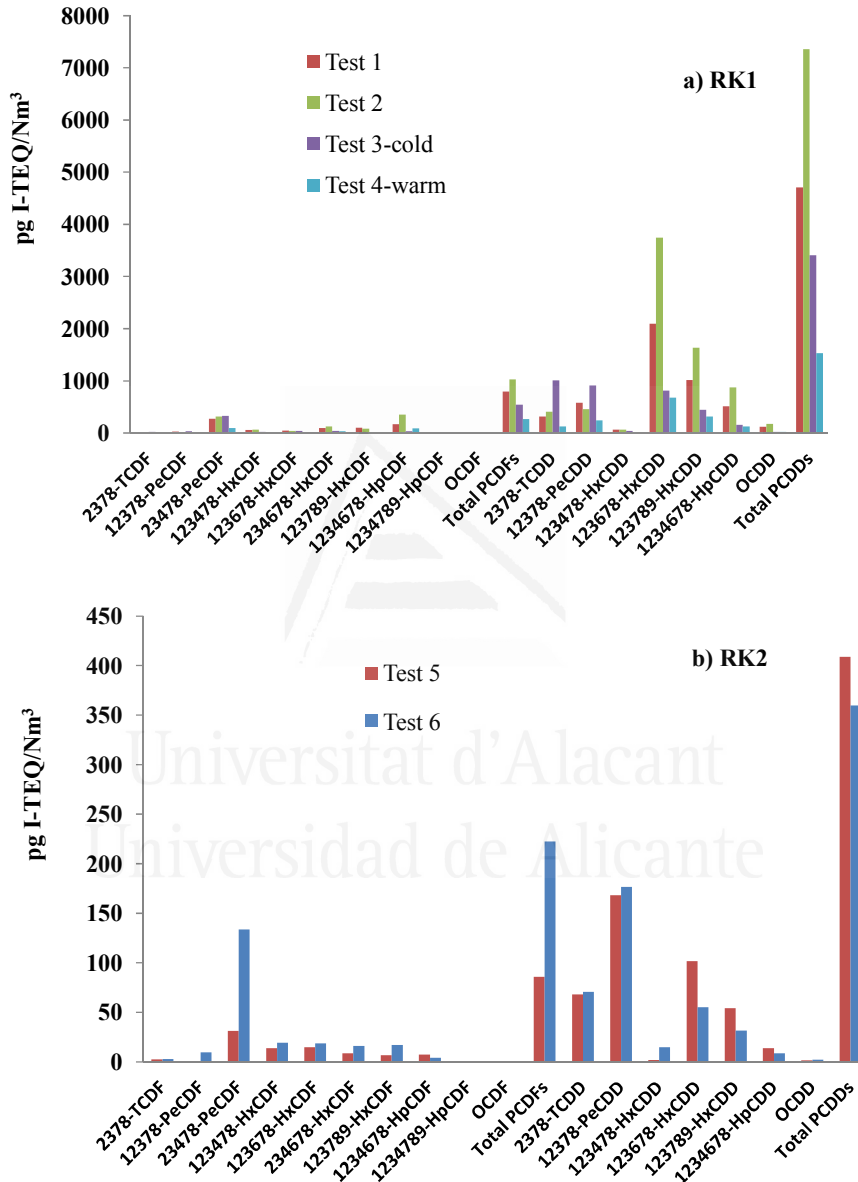


Figure 2. Emission factors (pg i-TEQ/Nm³) of a) diesel RK1 van and b) diesel RK2 van. Tests 1, 2, 5 and 6: highway driving, cold started sampling. Test 3: urban decongested/highway driving, first 10 minutes of the sampling (cold engine period). Test 4: highway driving, warm started sampling.

The TEQ-weighted congener distribution of the diesel passenger car is shown in Figure 3. The majority of the I-TEQ

contribution comes from 2,3,7,8-TCDD (32%), 1,2,3,4,7,8-HxCDD (16%), 1,2,3,6,7,8-HxCDD (13%) and 2,3,4,7,8-

PeCDF (9.0%) for the vehicle operating with the diesel oxidation catalyst, and 1,2,3,7,8-PeCDD (23%), 2,3,7,8-TCDD (15%), 2,3,4,7,8-PeCDF (11%) and 1,2,3,7,8,9-

HxCDF (8.8%) for the vehicle operating without the catalyst. Figure 3 also shows the effect of the catalyst on the reduction of PCDD/F emissions.

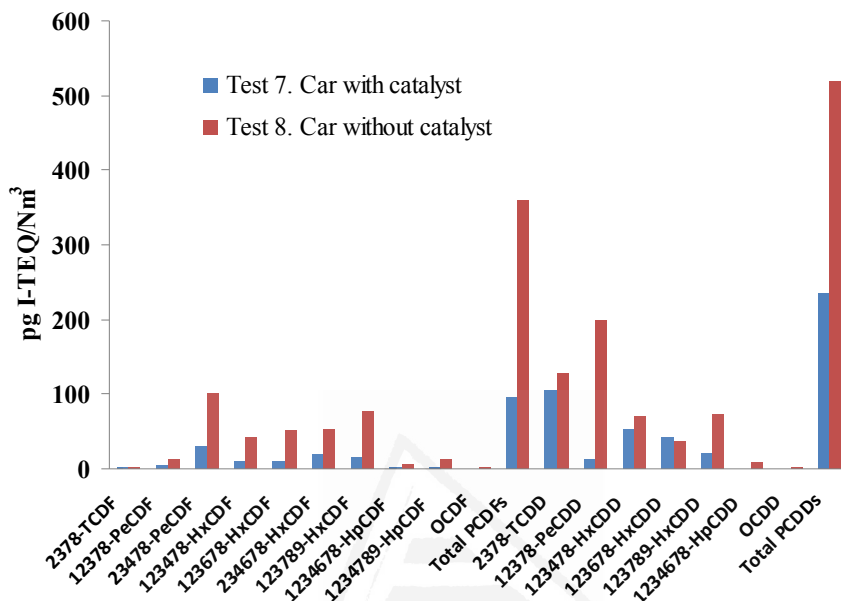


Figure 3. Emission factors (pg I-TEQ/Nm³) of the diesel VW Golf car. Tests 7 and 8: highway driving, cold started sampling.

RK2 and the passenger car release PCDD/Fs on a comparable level and reproduce comparable congener patterns. However, the emission strength and the pattern of RK1 are quite different. Most remarkable are the differences between both Renault Kangoo. Both vans were 5 years old and about 125000 km at the moment of sampling. However, RK1 is from the year 2004 and RK2 from 2006. It is possible that the engine of RK2 worked more efficiently which results in a better combustion and lower emissions of incomplete combustion products. Moreover, RK2 belongs to Euro 4 whereas RK1 belongs to Euro 3. That means that RK1 is allowed to emit 0.07 g/km of particulate matter whereas RK2 only 0.04 g/km. These two aspects would justify the difference between RK1 and RK2 with respect to the emission strength but not with respect to the pattern. There is no clear explanation about the difference in the patterns but since the pattern of RK1 is the

same for the three samplings carried out with this van, it could be thought that some unexplained effect of the DOC could be taking place.

In general, vehicle engines are not very efficient, which is demonstrated by their considerable emissions of incomplete combustion products (CO and HCs). Incomplete combustion in engines can increase PCDD/F emissions. There is a temperature gradient from in-cylinder combustion to actual exhaust release at the tailpipe-end: combustion temperatures in diesel engine are about 2000 °C, diesel engine-out exhaust temperatures range between 200 and 400 °C and tailpipe exhaust temperatures typically are 180 °C. PCDD/Fs can be formed in both the engine and exhaust system. Finally, chlorine content is important since chlorine input concentration and dioxin output concentration are related when concentrations of chlorine in the feed are small (less than 1%) and when poor

combustion occurs [36]. Wang et al. [37] determined that the formation mechanisms of PCDD/Fs are influenced by whether the chlorine content in fuels and wastes is over or below 0.8-1.1 %. When the chlorine level is below that value, the formation of PCDDs dominates. This conclusion is in agreement with our results.

Therefore, the residence time of the exhaust gas in the temperature range of 200-800 °C, the quantity of available chlorine and the presence of fly ash and metals (which serve as catalysts) affect the formation of dioxins [38].

Ballschmitter et al. [2] and Marklund et al. [5] reported similarities in the congener patterns in the used motor oil and in the car exhausts, and those found in fly ash and stack emissions from municipal waste incinerators. Similarities in the PCDD/F patterns could be a consequence of similarities in the PCDD/F formation mechanisms.

Several authors [39-42] found that dioxin versus furan emissions during the start-up of a municipal waste incineration plant were greater than under steady conditions. Neuer-Etscheidt et al. [39] proposed that the combustion conditions during heat-up combined with residual deposits were sufficient to promote the formation of halogenated products of incomplete combustion. These findings could have a link with the results obtained in this study, in which higher emissions of PCDDs than PCDFs are observed, considering that the time needed for the vehicle engine to reach steady conditions constitutes an important part of the total sampling time. Inside the tailpipe the combination of the combustion conditions during the start-up with the accumulated soot could boost the formation

of considerable amounts of PCDD/Fs. Other authors [2,17,27] also reported more PCDDs than PCDFs in exhaust gases.

Tejima et al. [41] estimated that around 41% of the total annual emissions of dioxins from MSW incinerators could be attributed to the start-up period. This percentage corresponds to 3 start-ups per year so the contribution of the start-ups to the total emissions of dioxins is considerable. This fact would also explain the relatively high values obtained in this study since the start-up period represents an important part of the total sampling time, which does not occur in studies conducted by other researchers. Moreover, the vehicles are only equipped with a DOC and not with a DPF arranged in series with the DOC. This has the evident consequence of an exhaust with a higher concentration on particles. The combination of these particles with the diesel engine-out exhaust temperatures (200-400 °C) can create the perfect atmosphere for an extra formation of PCDD/Fs.

The various results obtained thus far suggest that the system described in this study is useful for analysing cases in which there is a considerable level of PCDD/F emissions, as well as for assessing vehicle emissions on short journeys. However, for emission factors of around 50 pg/Nm³ or lower, the sampling time and/or the sampled volume should be increased by using a portable analyzer of greater pumping capacity or by increasing the distance over which the tests are conducted. The methodology adopted is also useful for determining emission factors under real driving conditions: start/stop, driving uphill/downhill, changing velocity, windy/cold/warm weather conditions, etc.

Table 3. Regulated pollutants, experimental conditions and PCDD/F emissions (pg/Nm³) of the power generator.

	Field Blank	Test 9	Test 10
O ₂ (%)		11.8±0.3	14.8±0.2
CO ₂ (%)		6.4±0.2	3.7±0.1
CO (ppm)		479±24	476±23
SO ₂ (ppm)		0±0	4±1
NO (ppm)		623±19	353±11
NO ₂ (ppm)		66±2	41±2
Sampled volume (Nm ³)		0.671	0.635
Time (min)		60	60
	pg	pg/Nm ³	
2378-TCDF	0.93	32.7	4.58
12378-PeCDF	3.2	8.78	4.26
23478-PeCDF	4.0	13.5	4.10
123478-HxCDF	5.3	16.1	4.73
123678-HxCDF	3.9	14.0	7.10
234678-HxCDF	4.6	20.4	6.79
123789-HxCDF	3.7	3.27	2.05
1234678-HpCDF	6.8	316	18.0
1234789-HpCDF	3.3	32.4	2.05
OCDF	4.7	337	24.6
2378-TCDD	1.5	10.1	7.58
12378-PeCDD	4.9	21.9	11.7
123478-HxCDD	4.7	5.66	4.10
123678-HxCDD	7.0	189	71.8
123789-HxCDD	5.1	110	37.4
1234678-HpCDD	4.4	515	116
OCDD	7.1	1590	200
TCDFs		623	102
TCDDs		587	175
PeCDFs		226	84.3
PeCDDs		843	337
HxCDFs		362	98.2
HxCDDs		1390	494
HpCDFs		454	20.0
HpCDDs		630	116
Total pg I-TEQ/Nm ³		77.9	31.1

Table 3 shows PCDD/F emissions, data on the combustion gases, sampling conditions, amount of PCDD/Fs in the field blanks and emission factors in terms of pg I-TEQ/Nm³ for the power generator. It is important to note that all the isomers from TCDD/Fs to OCDD/Fs were detected although the values

are considerably lower than in the case of the vehicles. This can be due to the fact that (i) the distance from the engine to the sampling point in the power generator is very short. This fact together with the fast cooling of the exhaust in the sorbent trap have the consequence that the time spent by the

exhaust in the 200-450 °C temperature region is minimized which results in lower PCDD/F emissions, (ii) power generators are designed so that their engines work with a very poor fuel/air mixture. They do not need to develop power as vehicles do. They just need to produce electricity and that is why their fuel/air mixture is very poor. A lower amount of diesel in the mixture involves a better combustion and a better combustion implicates lower PCDD/F emissions, and (iii) there is no residual carbon deposits in the tube placed after the tailpipe to collect the exhaust gas. Geueke et al. [14] reported emission factors of between 1.5 and 6 pg I-TEQ/Nm³, which are lower than the values obtained in this study: 31-78 pg I-TEQ/Nm³. The dominant congeners are OCDD/F and 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD/F as reported by several authors [6,19,33,35].

Figure 4 shows the TEQ-weighted PCDD/F profiles obtained for the emissions from the power generator. As in the case of the vehicles, PCDDs are more prevalent than PCDFs. Among the PCDDs, the congeners that contribute most to the total toxicity are 1,2,3,6,7,8-HxCDD (23-24%), 1,2,3,7,8-PeCDD (14-19%) and 2,3,7,8-TCDD (13-24%) whereas among the PCDFs, 2,3,4,7,8-PeCDF (7-9%) contributes the most. The power generator had neither a particle filter nor an oxidation catalyst and the tube placed after the tailpipe to collect the exhaust gas, in which the sample probe was inserted, was new and soot-free. Thus, the fact that the emission factors are lower than those of vehicles is also consistent with the assumption of possible effects on the formation of PCDD/Fs due to the presence of soot in the tailpipe.

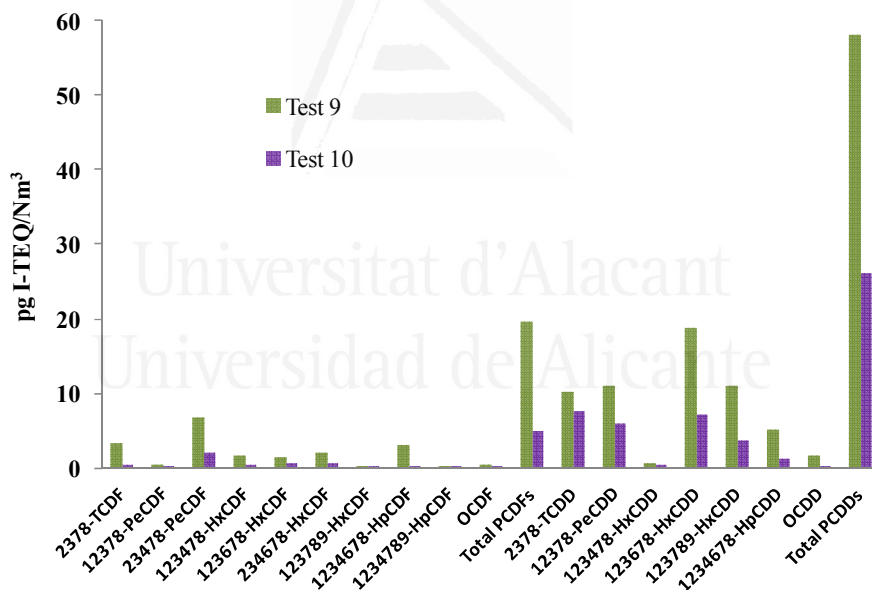


Figure 4. Emission factors (pg I-TEQ/Nm³) of the power generator. Tests 9 and 10: cold started sampling.

4. Conclusions

An innovative methodology for measuring PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles in on-road conditions has been tested and characterized. This system enables

measurements of the emissions under real and representative driving conditions and can be appropriate to estimate emission factors of light-duty diesel vehicles. The vehicles investigated have shown to be an important source of dioxins under the conditions

studied. However, vehicles with other diesel engine combustion technology as well as other driving and traffic conditions may lead to considerably different emissions. It is not clear to what extent this limited study is representative of the PCDD/F emissions from the on-road light-duty diesel population. Obtaining reliable estimates of the emission factors of this kind of vehicles would require an extensive sampling program which considered multi-vehicles and multi-routes. The results obtained for the power generator show that these types of equipment should also be considered as important contributors to the levels of PCDD/Fs emitted into the atmosphere. Comparing PCDD/F emissions from vehicles and power generators could prove useful for

discussing the effects of other parameters such as the type of fuel and the presence of soot in the exhaust tailpipe.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Education which supported the research project CTQ2008-05520 and the Valencian Community Government (Spain) for the support provided under PROMETEO/2009/043/FEDER. The authors also thank Ascensión Escamilla for lending us her VW Golf car to carry out the tests with and without catalyst.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

References

- [1] IARC, 2012. IARC: Diesel engine exhaust carcinogenic. International Agency for Research of Cancer, World Health Organization, Press Release 213, 12 June 2012. http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf
- [2] K. Ballschmiter, H. Buchert, R. Niemczyk, A. Munder, M. Swerev, Automobile exhausts versus municipal-waste incineration as sources of the polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and -furans (PCDF) found in the environment, *Chemosphere* 15 (1986) 901–915.
- [3] California Air Resources Board (CARB), Determination of PCDD and PCDF emissions from motor vehicles. Draft report. October 1987. Test Report No. C-86-029.
- [4] K.H. Jones, Diesel truck emissions, an unrecognized source of PCDD/PCDF exposure in the United States, *Risk Anal.* 13 (1993) 245–252.
- [5] S. Marklund, C. Rappe, M. Tysklind, Identification of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in exhausts from cars on leaded gasoline, *Chemosphere* 16 (1987) 29–36.
- [6] H. Hagenmaier, N. Dawidowsky, U. Weberruß, O. Hutzinger, K.H. Schwind, H. Thoma, U. Essers, U. Bühler, R. Greiner, Emission of polyhalogenated dibenzodioxins and dibenzofurans from combustion engines, *Organohalogen Compd.* 2 (1990) 329–334.
- [7] S. Larssen, E.M. Brevik, M. Oehme, Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by a tunnel experiment, *Organohalogen Compd.* 1 (1990) 453–456.
- [8] S. Marklund, R. Andersson, M. Tysklind, C. Rappe, K.E. Egebäck, E. Björkman, V. Grigoriadis, Emissions of PCDDs and PCDFs in gasoline and diesel fueled cars, *Chemosphere* 20 (1990) 553–561.
- [9] M. Oehme, S. Larssen, E.M. Brevik, Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by a tunnel experiment, *Chemosphere* 23 (1991) 1699–1708.
- [10] K.H. Schwind, H. Thoma, O. Hutzinger, N. Dawidowsky, U. Weberuß, H. Hagenmaier, U. Bühler, R. Greiner, U. Essers, E. Bessey, Emission halogenerter Dibenzodioxine (PXDD) und Dibenzofurane (PXDF) aus Verbrennungsmotoren, *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 3 (1991) 291–298.
- [11] O. Hutzinger, U. Essers, H. Hagenmaier, Untersuchungen zur Emission halogenerter Dibenzodioxine und Dibenzofurane aus Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit handelsüblichen Betriebsstoffen. Universities of Bayreuth, Stuttgart, and Tübingen, Germany, GSF-Forschungszentrum: Munich, Germany (1992).
- [12] U. Bühler, R. Greiner, Dioxinmission der Diesel-Fahrzeuge und des übrigen Strassenverkehrs. Institut für Verbrennungsmotoren und Kraftfahrwesen, Universität Stuttgart: Stuttgart, Germany (1996).
- [13] A.W. Gertler, J.C. Sagebiel, W.A. Dippel, Measurements of dioxin and furan emission factors from heavy-duty diesel vehicles, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 48 (1998) 276–278.
- [14] K.J. Geueke, A. Gessner, U. Quass, G. Bröker, E. Hiester, PCDD/F emissions from heavy duty vehicle diesel engines, *Chemosphere* 38 (1999) 2791–2806.
- [15] J. Brož, R. Grabic, J. Kilián, M. Lojkásek, S. Marklund, T. Ocelka, V. Pekárek, J. Příbyl, V. Tydlitát, J. Výška, The effect of oils on PAH, PCDD, PCDF, and PCB emissions from a spark engine fueled with leaded gasoline, *Chemosphere* 41 (2000) 1905–1911.
- [16] J.V. Ryan, B.K. Gullett, On-road emission sampling of a heavy-duty diesel vehicle for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4483–4489.
- [17] B.K. Gullett, J.V. Ryan, On-road emissions of PCDDs and PCDFs from heavy duty diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3036–3040.
- [18] H. Yokota, S. Izumikawa, M. Funeshima, S. Tahara, F. Sano, Y. Sasaki, H. Yoshioka, K. Higashino, Emission of PCDDs/PCDFs in diesel and gasoline fueled

- vehicles, *J. Jpn. Soc. Atmos. Environ.* 37 (2002) 35–46.
- [19] K.S. Kim, K.H. Hong, Y.H. Ko, K.D. Yoon, M.G. Kim, Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate, *Chemosphere* 53 (2003) 601–607.
- [20] Ministry of the Environment (MoE), Japan, Inventory of PCDDs/DFs Emissions. 2003. www.env.go.jp/air/report/h15-05/index.html
- [21] M.B. Chang, S.H. Chang, Y.W. Chen, H.C. Hsu, Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan, *Sci. Total Environ.* 325 (2004) 129–138.
- [22] P.H. Dyke, M. Sutton, D. Wood, J. Marshall, Investigations on the effect of chlorine in lubricating oil and the presence of a diesel oxidation catalyst on PCDD/F releases from an internal combustion engine, *Chemosphere* 67 (2007) 1275–1286.
- [23] N.V. Heeb, M. Zennegg, E. Gujer, P. Honegger, K. Zeyer, U. Gfeller, A. Wichser, M. Kohler, P. Schmid, L. Emmenegger, A. Ulrich, D. Wenger, J.L. Petermann, J. Czerwinski, T. Mosimann, M. Kasper, A. Mayer, Secondary effects of catalytic diesel particulate filters: copper-induced formation of PCDD/Fs, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5789–5794.
- [24] S.C. Chuang, S.J. Chen, K.L. Huang, E.M.Y. Wu, G.P. Chang-Chien, L.C. Wang, Gas/particle partitioning of dioxins in exhaust gases from automobiles, *Aerosol Air Qual. Res.* 10 (2010) 489–496.
- [25] A. Hovemann, W. Steeg, H.P. Rabl, M. Bock, M. Helm, A. Pfaffinger, PCDD/PCDF emissions of modern diesel direct injection powertrains and their aftertreatment system, *Organohalogen Compd.* 72 (2010) 759–762.
- [26] S.C. Chuang, K.L. Huang, S.J. Chen, L.C. Wang, G.P. Chang-Chien, J.H. Tsai, PCDD/F emissions from gasoline and diesel fueled vehicles, *Sustainable Environ. Res.* 21 (2011) 29–36.
- [27] Y. Deng, P. Peng, M. Ren, J. Song, W. Huang, The winter effect on formation of PCDD/Fs in Guangzhou by vehicles: A tunnel study, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 2541–2548.
- [28] C.A. Laroo, C.R. Schenk, L.J. Sanchez, J. McDonald, Emissions of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs from a modern diesel engine equipped with catalyzed emission control systems, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6420–6428.
- [29] Y.C. Lin, S.H. Liu, Y.M. Chen, T.Y. Wu, A new alternative paraffinic–palm biodiesel fuel for reducing polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran emissions from heavy-duty diesel engines, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1–7.
- [30] Z.G. Liu, J.C. Wall, P. Barge, M.E. Dettmann, N.A. Ottinger, Investigation of PCDD/F emissions from mobile source diesel engines: impact of copper zeolite SCR catalysts and exhaust aftertreatment configurations, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2965–2972.
- [31] Y. Chen, J. Borken-Kleefeld, Real-driving emissions from cars and light commercial vehicles—Results from 13 years remote sensing at Zurich/CH, *Atmos. Environ.* 88 (2014) 157–164.
- [32] V. Franco, M. Kousoulidou, M. Muntean, L. Ntziachristos, S. Hausberger, P. Dilara, Road vehicle emission factors development: A review, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 84–97.
- [33] K.H. Jones, Diesel engine emissions and the link to human dioxin exposure, *Organohalogen Compd.* 24 (1995) 69–74.
- [34] European Parliament, 2007. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information.
- [35] H. Li, L. Zhou, M. Ren, G. Sheng, J. Fu, P. Peng, Levels, profiles and gas-particle distribution of atmospheric PCDD/Fs in vehicle parking lots of a South China metropolitan area, *Chemosphere* 94 (2014) 128–134.
- [36] R. Smit, K. Zeise, A. Caffin, P. Anyon, Dioxins Emissions from Motor Vehicles in Australia, Department of the Environment

and Heritage, Canberra, 2004, National Dioxins Program Technical Report No. 2.

[37] L.C. Wang, W.J. Lee, W.S. Lee, G.P. Chang-Chien, P.J. Tsai, Effect of chlorine content in feeding wastes of incineration on the emission of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans, *Sci. Total Environ.* 302 (2003) 185-198.

[38] H.J. Bremmer, , L.M. Troost, , G. Kuipers, , J. De Koning, A.A. Sein, , Emission of Dioxins in the Netherlands, RIVM, Bilthoven, TNO, Apeldoorn, The Netherlands, 1994, Report No. 770501018.

[39] K. Neuer-Etscheidt, H.O. Nordsieck, Y. Liu, A. Kettrup, R. Zimmermann, PCDD/F and other micropollutants in MSWI crude gas and ashes during plant start-up and shut-

down processes, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 342-349.

[40] M. Wilken, F. Marsch, G. Dehoust, Start-up of a hazardous waste incinerator – impact on the PCDD/PCDF-emissions, *Organohalogen Compd.* 63 (2003) 29-32.

[41] H. Tejima, M. Nishigaki, Y. Fujita, A. Matsumoto, N. Takeda, M. Takaoka, Characteristics of dioxin emissions at startup and shutdown of MSW incinerators, *Chemosphere* 66 (2007) 1123-1130.

[42] L.C. Wang, H.C. Hsi, J.E. Chang, X.Y. Yang, G.P. Chang-Chien, W.S. Lee, Influence of start-up on PCDD/F emission of incinerators, *Chemosphere* 67 (2007) 1346-1353.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Supporting Information

PCDD/F emissions from light-duty diesel vehicles operated under highway conditions and a diesel-engine based power generator

M.D. Rey*, R. Font, I. Aracil

Chemical Engineering Department, University of Alicante, P.O. Box 99, E-03080 Alicante, Spain.

* Corresponding author. E-mail address: md.rey@ua.es

Table S1. Emission factors proposed in literature for LGE (leaded gasoline engine), ULGE (unleaded gasoline engine), LDDE (light-duty diesel engine) and HDDE (heavy-duty diesel engine).

Reference	Sampling Type	pg I-TEQ/Nm ³				pg I-TEQ/km				pg I-TEQ/L fuel			
		LGE	ULGE	LDDE	HDDE	LGE	ULGE	LDDE	HDDE	LGE	ULGE	LDDE	HDDE
[21]	Dynamometer tests			6.2 ^e -41 ^f					(12 ^e -80 ^f)				(93 ^e -615 ^f)
[22]	Dynamometer tests			(1.5 ^g -6.5 ^h)					(3 ^g -13 ^h)				23 ^g -97 ^h
[23]	Dynamometer tests				(1.9-470 ⁱ)				(25 ⁱ -6350 ⁱ)				50 ⁱ -12700 ⁱ
[24]	Dynamometer tests		54.4	33.7	72.4		101	68.8	912		(1010)	(529)	(1824)
[25]	Dynamometer tests			(<0.3)					(<0.6)				<4.9
[26]	Dynamometer tests		59	34	121		123	80	1690		(1230)	(615)	(3380)
[27]	Tunnel air	(average for all: 115 (winter), 14 (spring/summer))				average for all: 230 (winter), 27.8 (spring/summer)				(average for all: 1965 (winter), 237 (spring/summer))			
[28]	Dynamometer tests				(<0.1-0.8)								<1.7-11.6
[29]	Dynamometer tests				3.16				(43)				(85)
[30]	Dynamometer tests			< 5					<10				<75

a: in Eadon TEQ factor; b: in TEQ NATO/CMS ; c: 3.5% inclined; d: 3.5% declined; e: at 40 km/h; f: idle; g: with DOC (Diesel Oxidation Catalyst); h: without DOC; i: copper in DPF (Diesel Particulate Filter); j: reference fuel without DPF.

Table S1. Emission factors proposed in literature for LGE (leaded gasoline engine), ULGE (unleaded gasoline engine), LDDE (light-duty diesel engine) and HDDE (heavy-duty diesel engine). (Cont.)

Reference	Sampling Type	pg I-TEQ/Nm ³				pg I-TEQ/km				pg I-TEQ/L fuel			
		LGE	ULGE	LDDE	HDDE	LGE	ULGE	LDDE	HDDE	LGE	ULGE	LDDE	HDDE
[21]	Dynamometer tests		6.2 ^e -41 ^f				(12 ^e -80 ^f)					(93 ^e -615 ^f)	
[22]	Dynamometer tests		(1.5 ^g -6.5 ^h)				(3 ^g -13 ^h)					23 ^g -97 ^h	
[23]	Dynamometer tests				(1.9 ⁱ -470 ⁱ)				(25 ⁱ -6350 ⁱ)				50 ⁱ -12700 ⁱ
[24]	Dynamometer tests	54.4	33.7	72.4		101	68.8	912			(1010)	(529)	(1824)
[25]	Dynamometer tests			(<0.3)				(<0.6)					<4.9
[26]	Dynamometer tests	59	34	121		123	80	1690			(1230)	(615)	(3380)
[27]	Tunnel air	(average for all: 115 (winter), 14 (spring/summer))				average for all: 230 (winter), 27.8 (spring/summer)				(average for all: 1965 (winter), 237 (spring/summer))			
[28]	Dynamometer tests				(<0.1-0.8)				(<0.2-1.5)				<1.7-11.6
[29]	Dynamometer tests				3.16				(43)				(85)
[30]	Dynamometer tests			< 5				<10					<75

a: in Eadon TEQ factor; b: in TEQ NATO/CMS; c: 3.5% inclined; d: 3.5% declined; e: at 40 km/h; f: idle; g: with DOC (Diesel Oxidation Catalyst); h: without DOC; i: copper in DPF (Diesel Particulate Filter); j: reference fuel without DPF.

Table S2. Conversion factors.

	Nm ³ /km	Nm ³ /L fuel	L fuel/km
LGE	0.8	8	0.1
ULGE	0.8	8	0.1
LDDE	1.95	15	0.13
HDDE	13.5	27	0.5
Average	3.4	17	0.2

Table S3. Most important congeners (without and with TEF) and PCDF percentage (without and with TEF).

Reference	Sampling Type	Most important congeners	Most important congeners (I-TEQ)	% PCDF	% PCDF (I-TEQ)
[2]				LG and LDD: <50%	
[3]	Dynamometer tests	ULG: OCDD, HpCDD; HDD: HxCDD, HpCDD, OCDD and TCDF through OCDF			
[6]	Dynamometer tests	LG: 12378-PeCDD, 1234678- HpCDD/F, OCDD, 2378-TCDF ULG: OCDD/F, 1234678- HpCDD LDD: OCDD/F, 1234678- HpCDD/F		LG: >50% ULG: >50% LDD: 50%	
[8]	Dynamometer tests	LG and ULG: 2,3,7,8-TCDF			
[31]		Strong correlation between diesel truck emissions and ambient concentrations LDD: HpCDD/F, OCDD/F		LDD: <50%	
[15]	Dynamometer tests	LG: OCDD/F, 1234678- HpCDD/F		LG: >50%	
[16]	On-road	HDD: 1234678-HpCDD/F, OCDD/F, 1234789-HpCDF	HDD: PeCDF, HxCDF	HDD: >50%	HDD: >65%
[17]	On-road	HDD: TCDD	HDD: 23478-PeCDF	HDD: 40%	HDD: 73%
[18]	Dynamometer tests	ULG and LDD: OCDD		ULG and LDD: 70%	
[19]	Dynamometer tests	LDD: 1234678-HpCDD/F, OCDD/F	LDD: 23478-PeCDF	LDD: >50%	LDD: >50%
[21]	Tunnel air	2378-TCDF, 1234678-HpCDD/F, OCDD/F	23478-PeCDF	50%	70-80%
[22]	Dynamometer tests	LDD: 1234678-HpCDD/F, OCDD/F			
[24]	Dynamometer tests	ULG: OCDD/F, 1234678-HpCDF LDD and HDD: OCDD/F, 1234678-HpCDD/F	ULG: 23478- PeCDF LDD and HDD: 2378-TCDD, 23478- PeCDF	ULG: 51%; LDD: 68%; HDD: 59%	ULG: 81%; LDD: 91%; HDD: 70%

Table S3. Most important congeners (without and with TEF) and PCDF percentage (without and with TEF). (Cont.)

Reference	Sampling Type	Most important congeners	Most important congeners (I-TEQ)	% PCDF	% PCDF (I-TEQ)
[26]	Dynamometer tests	ULG and LDD: OCDD/F, 1234678-HpCDF HDD: OCDD/F, 1234678- HpCDD		ULG: 55%; LDD: 52%; HDD: 52%	ULG: 77%; LDD: 76%; HDD: 73%
[27]	Tunnel air	Spring and summer: OCDD, 1234678-HpCDD/F, 2378-TCDF Winter: OCDD/F, 1234678- HpCDF, 12378-PeCDF	All seasons: 23478- PeCDF, 12378- PeCDD	<50%	
[29]	Dynamometer tests	HDD: OCDD/F, 2378-TeCDF, 1234678-HpCDF		65%	58%
[30]	Dynamometer tests	LDD: OCDD, 1234678-HpCDD, 2378-TCDF	LDD: 2378-TCDF		

LG: Leaded gasoline; ULG: unleaded gasoline; LDD: light-duty diesel; HDD: heavy-duty diesel

Table S4. Elemental analysis of the test diesel

Moisture (wt.%)	0.0055
Composition on dry basis (wt.%)	
C	84.6
H	13.7
N	0.19
S	0.0019
Ash content	<0.02
O % by difference	1.54

Table S5. X-ray fluorescence analysis of the test diesel

Element	ppm
Mg	140
P	13
Cl	<10

Table S6. Metal analysis of the test diesel

Element	ppm
V	17.7
Cu	1.88
Zn	6.51
As	0.13
Sr	0.03
Pb	0.02
Si	11.6

Table S7. Summary of emission factors expressed as pg I-TEQ/Nm³.

	pg I-TEQ/Nm ³									
	Test 1	Test 2	Test 3 (cold)	Test 4 (warm)	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9	Test 10
2378-TCDF	10.6	14.4	24.7	9.5	2.7	2.9	1.5	1.2	3.27	0.46
12378-PeCDF	28.5	11.2	33.3	5.8	0.4	9.8	3.4	12.6	0.44	0.21
23478-PeCDF	270	317	329	92.3	31.0	134	30.0	100	6.77	2.05
123478-HxCDF	57.9	64.9	25.6	15.3	13.8	19.4	11.7	43.8	1.61	0.47
123678-HxCDF	45.1	40.1	40.2	13.2	14.9	18.7	10.9	50.6	1.40	0.71
234678-HxCDF	95.3	129	43.9	31.8	8.7	16.2	20.1	53.3	2.04	0.68
123789-HxCDF	105	84.6	10.1	5.6	6.7	16.8	14.9	77.8	0.33	0.21
1234678-HpCDF	168	349	33.6	89.4	7.2	4.2	1.8	6.3	3.16	0.18
1234789-HpCDF	4.8	3.5	0.64	0.59	0.21	0.72	2.3	13.3	0.32	0.02
OCDF	6.9	11.2	3.8	1.9	0.22	0.10	0.18	1.9	0.34	0.02
2378-TCDD	320	412	1005	124	67.8	70.7	106	129	10.1	7.6
12378-PeCDD	578	456	914	244	168	177	11.9	199	10.9	5.8
123478-HxCDD	68.1	67.4	42.9	11.4	1.8	14.7	53.9	70.7	0.57	0.41
123678-HxCDD	2094	3741	812	682	102	55.1	42.3	36.8	18.9	7.2
123789-HxCDD	1017	1633	449	318	54.2	31.6	21.1	72.7	11.0	3.7
1234678-HpCDD	514	874	160	126	13.7	8.7	0.51	8.8	5.15	1.16
OCDD	118	172	23.1	22.6	1.7	2.1	0.19	1.6	1.59	0.20
Total	5500	8380	3950	1790	495	582	332	880	77.9	31.1

Table S8. Summary of emission factors expressed as pg I-TEQ/km.

	pg I-TEQ/km							
	Test 1	Test 2	Test 3 (cold)	Test 4 (warm)	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8
2378-TCDF	15.1	20.9	65.3	14.1	3.8	3.9	2.0	1.9
12378-PeCDF	40.6	16.2	88.2	8.7	0.57	13.2	4.7	19.1
23478-PeCDF	385	458	870	137	44.4	180	41.1	152
123478-HxCDF	82.6	94.0	67.7	22.7	19.7	26.1	16.0	66.3
123678-HxCDF	64.3	58.0	106	19.6	21.4	25.1	15.0	76.6
234678-HxCDF	136	186	116	47.2	12.4	21.8	27.5	80.7
123789-HxCDF	150	123	26.6	8.4	9.7	22.6	20.4	118
1234678-HpCDF	240	505	89.0	133	10.4	5.6	2.4	9.5
1234789-HpCDF	6.8	5.1	1.7	0.88	0.30	1.0	3.1	20.1
OCDF	9.9	16.3	9.9	2.8	0.31	0.14	0.24	2.9
2378-TCDD	456	597	2660	185	97.2	95.2	145	195
12378-PeCDD	824	660	2418	363	241	238	16.3	302
123478-HxCDD	97.1	97.6	114	16.9	2.6	19.8	73.9	107
123678-HxCDD	2986	5418	2149	1013	145	74.2	57.9	55.7
123789-HxCDD	1451	2365	1187	472	77.7	42.5	29.0	110
1234678-HpCDD	734	1266	424	187	19.6	11.8	0.70	13.3
OCDD	169	249	61.1	33.6	2.5	2.9	0.26	2.5
Total	7850	12100	10500	2670	708	783	455	1330

ANEXO II: RESULTADOS No PUBLICADOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ANEXO II: RESULTADOS NO PUBLICADOS

- ***“Emissions from pyrolysis and combustion of waste vegetable oil”.***

Large amount of waste vegetable oils (WVO) is generated every day in industries, businesses and homes. In Spain, edible vegetable oil consumption is approximately 928 million litres per year and it is estimated that about 180 million litres of WVO are produced per year (RAVUSA, 2013; MAGRAMA, 2014). Used vegetable oil has numerous uses, including use as a direct fuel, as well as in the production of biodiesel, soap, animal feed, pet food, detergent, and cosmetics.

The pyrolysis and combustion of WVO have been studied in a laboratory horizontal reactor with the objective of determining the compounds emitted. The study comprises the identification and quantification of the gases, volatile and semi-volatile compounds, with special focus on PAHs, CBs, CPs, PCDD/Fs and PCBs.

The WVO employed in this study came from a cafeteria of the University of Alicante. The pyrolysis and combustion experiments were carried out at 500 and 850°C in a laboratory scale tubular reactor equipped with a liquid injector. The gas flow (either air or N₂) was fixed at 300 mL/min, the injector temperature was 500°C, and a mass of around 80 mg of waste oil was injected for all runs except for PCDD/Fs and PCBs runs in which the mass was around 0.85 g. The compounds leaving the reactor were collected either in Tedlar bags or over XAD-2 resin. The samples were analysed by different techniques: gas chromatography using both FID and TCD detectors, GC-MS and HRGC-HRMS.

Table A 1 shows the results of CO₂, CO and the light hydrocarbons identified in the pyrolysis and combustion of waste vegetable oil by GC-TCD, GC-FID and GC-MS. The ratio CO/(CO+CO₂) gives an idea of the combustion efficiency. Regarding light hydrocarbons, the highest yields correspond to ethylene, methane, benzene and propylene. Remarkable is methanol yield in pyrolysis at 850°C. Some chlorinated compounds have been detected in pyrolysis at 850°C. However, they could not be detected at 500°C due to the amount of other compounds with higher yields. It is interesting to observe that combustion at high temperatures destroys the formation of nearly all compounds.

Table A 1. Gases and volatiles identified in the pyrolysis and combustion of WVO by GC-TCD, HRGC-FID and HRGC-MS.

	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
mg compound/kg sample				
GC-TCD				
Ratio CO/(CO+CO ₂)	0.59	0.26	0.50	0.07
CO ₂	6750	790700	67010	2837800
CO	9710	271900	68230	223400
GC-FID				
methane	1990	2950	93980	14410
ethane	2180	530	10680	940
ethylene	8620	28910	319700	20170
propane	950	670	1720	90
propylene	6480	26220	59600	520
acetylene	-	370	13900	12320
n-butane	1720	1160	13900	3080
trans-2-butene	-	12400	3840	-
isobutene	3780	120	630	-
cis-2-butene	60	280	570	-
n-pentane	1330	1100	260	-
propyne	1530	4820	29700	320

Table A 1. Gases and volatiles identified in the pyrolysis and combustion of WVO by GC-TCD, HRGC-FID and HRGC-MS. (Cont.)

	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
mg compound/kg sample				
1-pentene	4060	8320	-	-
n-hexane	1050	1740	18270	210
1-hexene	1880	10280	-	-
cis-2-hexene	90	-	-	-
n-heptane	-	560	-	-
benzene	980	6360	136500	6130
1-heptene	8870	10090	-	-
toluene	15160	2600	850	330
xylenes (p-,m-,o-)	1640	1080	-	-
GC-MS				
propadiene	-	-	9410	290
formaldehyde	-	10930	-	-
acetaldehyde	-	56890	-	1570
1-buten-3-yne	-	-	12600	-
methanol	-	8260	518300	1110
trans-1,2-dimethylcyclopropane	-	-	80	-
2-butyne	-	-	250	-
2-pentene	220	780	130	-
1,3-pentadiene	880	1230	1610	-
2-propenal	20080	21790	370	-
propanal	-	6120	-	-
1,4-pentadiene	1900	-	1890	-
1,3-cyclopentadiene	1670	3510	29520	160
cyclopentene	2770	2520	570	-
butanal	-	3670	-	-
3-buten-2-one	-	3570	-	-
1-methyl-1,3-cyclopentadiene	-	-	2480	-
1,5-hexadien-3-yne	-	-	460	-
2,2-dimethoxypropane	-	-	590	-
cyclohexene	3440	2610	-	-

Table A 1. Gases and volatiles identified in the pyrolysis and combustion of WVO by GC-TCD, HRGC-FID and HRGC-MS. (Cont.)

	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
	mg compound/kg sample			
tetrahydro-2-methylfuran	-	6120	-	-
(E)-2-butenal	-	2570	-	-
trichloroethylene	-	-	60	-
ethylidenecyclopentane	920	-	-	-
1,2-dichloropropane	-	-	110	-
pentanal	-	6080	-	-
bromodichloromethane	-	-	190	-
5,5-dimethyl-1,3-cyclopentadiene	-	-	180	-
1-octene	2650	2270	-	-
octane	1940	-	-	-
2-octene	2710	-	-	-
1,1,2-trichloroethane	-	-	210	-
tetrachloroethylene	-	-	100	-
1,3-dichloro-1-propane	-	-	170	-
2-propenylidene cyclobutene	-	-	1470	-
1,3-octadiene	12660	7220	-	-
hexanal	3490	30450	-	-
2,4-octadiene	480	-	-	-
1,1,1,2-tetrachlorethane	-	-	240	-
ethylbenzene	490	1320	1310	40
p-xylene	830	750	610	-
cyclooctene	8210	-	-	-
styrene	1110	1180	9490	130
(1-methylethyl)-(isopropylbenzene)-benzene	-	-	220	-
1-chloro-2-methylbenzene	-	-	140	-
1-decene	1690	1430	-	-

Table A 1. Gases and volatiles identified in the pyrolysis and combustion of WVO by GC-TCD, HRGC-FID and HRGC-MS. (Cont.)

	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
	mg compound/kg sample			
tert-butylbenzene	-	-	210	-
1-propenylbenzene	-	-	620	-
octanal	-	410	-	-
hexanoic acid	3080	-	-	-
indene	-	220	3450	-
5-undecene	1340	-	-	-
heptanoic acid	41090	-	-	-
1,3-diethenylbenzene	-	-	310	-
pentylbenzene	1290	320	-	-
2-methylindene	-	-	520	-
1-tridecene	1850	-	-	-
nonanoic acid	4480	-	-	-
tetradecanoic acid	4400	-	-	-

(-) not detected or <10 mg/kg

The yields obtained for the semivolatile compounds are presented in Table A 2, except those of PAH which will be shown separately. The compounds detected can be classified in different classes: aliphatic hydrocarbons (1-decene, 1-undecene, cyclododecene, etc.), substituted monoaromatic compounds (propylbenzene, butylbenzene, etc.) and oxygenated compounds (carboxylic acids, benzaldehyde, phenol, etc.). The maximum amount of total semivolatile compounds occurs at 500°C in pyrolysis. Once again, it can be observed that combustion at high temperatures destroys or lowers the compound yields below 10 ppm.

Table A 2. Semivolatile compounds in pyrolysis and combustion of WVO.

Compound	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
mg compound/kg sample				
2-cyclopenten-1-one	-	1160	-	-
(E)-2-hexenal	-	280	-	-
2-butanone	-	350	-	-
2-methyl-2-cyclopenten-1-one	-	150	-	-
phenylethyne	-	-	330	-
1-hepten-3-one	-	190	-	-
1,8-nonadiene	80	-	-	-
2-cyclopentene-1,4-dione	-	390	-	-
1-nonene	720	-	-	-
nonane	260	-	-	-
heptanal	180	1850	-	-
2-methylcyclopentanone	-	350	-	-
(E)-3-nonen-1-ol	-	470	-	-
(E)-1,3-nonadiene	390	-	-	-
2-cyclohexen-1-one	-	1060	-	-
5-methyl-2(5H)-furanone	-	170	-	-
1-propenylbenzene	-	-	130	-
1-butylcyclopentene	270	-	-	-
propylbenzene	160	840	20	-
(Z)-2-heptenal	-	730	-	-
benzaldehyde	-	2720	270	-
(E,E)-2,4-nonadiene	180	-	-	-
o-ethylmethylbenzene	-	-	30	-
a-methyl-styrene	-	-	150	-
phenol	-	3730	-	-
1-decene	1220	1410	-	-
benzofuran	-	1460	-	-
m-methyl-Styrene	-	-	600	-
phenylcyclopropane	-	-	250	-
2-propenylbenzene	-	-	400	-
1-ethylcyclohexene	-	250	-	-
3-pentylcyclopentene	180	-	-	-
5-decyne	100	-	-	-

Table A 2. Semivolatile compounds in pyrolysis and combustion of WVO. (Cont.)

Compound	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
	mg compound/kg sample			
Indane	-	200	190	-
1-ethynyl-4-methylbenzene	-	1040	-	-
butylbenzene	220	1280	-	-
phenyl acetate	-	-	80	-
propylidencyclohexane	100	-	-	-
1-methyl-4-(1-propynyl)-benzene	-	-	120	-
1-ethenyl-3-ethylbenzene	520	510	120	-
1-undecene	800	790	-	-
undecane	120	-	-	-
(Z)-3-undecene	770	-	-	-
nonanal	-	1610	-	-
1,3-diethenylbenzene	-	-	2120	-
cycloundecene(E)	690	530	-	-
m-divinylbenzene	-	-	110	-
(1,1-dimethylpropyl)-benzene	-	270	-	-
3-methyl-3-phenylcyclopropene	-	-	370	-
6-butyl-1,4-cycloheptadiene	1130	-	-	-
1,2-dihydronaphthalene	-	-	410	-
3-methylindene	-	-	50	-
1,4-dihydronaphthalene	-	-	320	-
octanoic acid	540	-	-	-
1-dodecene	710	600	-	-
dodecane	230	-	-	-
decanal	-	430	-	-
(E)-cyclododecene	1180	520	-	-
3-(1-methylethenyl)-cyclooctene	270	-	-	-
(E,Z)-2,4-dodecadiene	140	-	-	-
1,2-dihydro-2-methylnaphthalene	-	-	10	-
2-ethyl-1-H-indene	-	-	10	-
(2-methylpentyl)-benzene	-	780	-	-
hexylbenzene	330	-	-	-
1-ethylidene-1H-indene	-	150	110	-
2-undecanone	120	190	-	-

Table A 2. Semivolatile compounds in pyrolysis and combustion of WVO. (Cont.)

Compound	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
tridecane	160	-	-	-
2-methyl-naphthalene	-	170	740	-
cyclobuta[de]naphthalene	-	-	10	-
n-decanoic acid	2280	-	-	-
biphenyl	-	170	790	-
1-tetradecene	1010	-	-	-
tetradecane	90	-	-	-
2-ethylnaphthalene	-	-	50	-
1-(2-propenyl)-naphthalene	-	-	50	-
dodecanal	-	200	-	-
2-ethylnaphthalene	-	-	250	-
nonylcyclopentane	50	-	-	-
1-octylcyclohexene	130	-	-	-
1-pentadecene	160	180	-	-
pentadecane	480	230	-	-
4-methyl-biphenyl	-	-	30	-
tridecanal	-	140	-	-
n-nonylcyclohexane	160	-	-	-
3-methyl-biphenyl	-	-	40	-
1,13-tetradecadiene	-	480	-	-
phenalene	-	-	130	-
1-hexadecene	320	-	-	-
tetradecanal	-	130	-	-
9-methylfluorene	-	-	280	-
8-heptadecene	770	230	-	-
1-heptadecanol	80	-	-	-
heptadecane	120	-	-	-
9,10-dihydrophenanthrene	-	-	140	-
pentadecanal	340	780	-	-
1-methylfluorene	-	-	30	-
9H-fluoren-9-one	-	110	-	-
oleyl alcohol	80	-	-	-
cis-9-hexadecenal	-	470	-	-

Table A 2. Semivolatile compounds in pyrolysis and combustion of WVO. (Cont.)

Compound	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
2-phenyl-1H-indene	-	-	40	-
9-ethenylanthracene	-	-	100	-
hexadecanal	80	-	-	-
methyl ester hexadecanoic acid	70	-	-	-
4,5-methylenephenanthrene	-	-	200	-
n-hexadecanoic acid	10740	930	-	-
2-phenylnaphthalene	-	-	220	-
diphenyl-1,3-butadiyne	-	-	110	-
oleic acid	14740	500	-	-
octadecanoic acid	790	120	-	-
1,2-benzofluorene	-	-	150	-
pentadecyl ester 2-propenoic acid	-	390	-	-
1-methylpyrene	-	-	110	-
3-hydroxypropyl ester oleic acid	1850	-	-	-
Total	46070	31660	7770	-

(-) not detected or <10 mg/kg

The results obtained for the 16 EPA priority PAHs are shown in Table A 3. The maximum level of these compounds occurs at 850°C in pyrolysis. This trend has also been observed by other researchers (Aracil *et al.*, 2005). The major contributor to total PAH yield in all runs is naphthalene. It is relevant the effect of temperature on combustion experiments which lead to a reduction of PAH concentration at 850°C versus 500°C.

Table A 3. Yields of US EPA priority PAHs in the pyrolysis and combustion of WVO.

Compound	T = 500°C		T = 850°C	
	Pyrolysis	Combustion	Pyrolysis	Combustion
mg compound/kg sample				
naphthalene	11	393	6465	64
acenaphthylene	1.0	10	2038	6.0
acenaphthene	3.0	3.0	178	-
fluorene	-	25	565	-
phenanthrene	-	40	1402	4.0
anthracene	-	5.0	498	1.0
fluoranthene	-	6.0	300	1.0
pyrene	2.0	5.0	731	1.0
benzo(a)anthracene	-	1.0	227	1.0
chrysene	-	-	141	-
benzo(b)fluoranthene	-	2.0	70	-
benzo(k)fluoranthene	-	1.0	85	-
benzo(a)pyrene	-	2.0	205	-
indeno(1,2,3-cd)pyrene	-	3.0	61	-
dibenz(a,h)anthracene	-	5.0	18	-
benzo(g,h,i)perylene	-	1.0	87	-
Total	16	501	13071	78

(-) not detected or <1 mg/kg

Chlorobenzenes and chlorophenols have been analysed separately. The amounts detected for both group of compounds are low.

Regarding chlorobenzenes, the total yields in pyrolysis have been 6.9 and 5.7 ppm at 500 and 850°C, respectively, and in combustion 8.2 and 4.6 ppm at 500 and 850°C, respectively. The highest value is obtained in combustion at 500°C. An increase of the temperature in combustion has meant a decrease in total amount of chlorobenzenes. Figure A 1 shows the pattern of chlorobenzene emissions. A clear predominance of monochlorobenzene is observed.

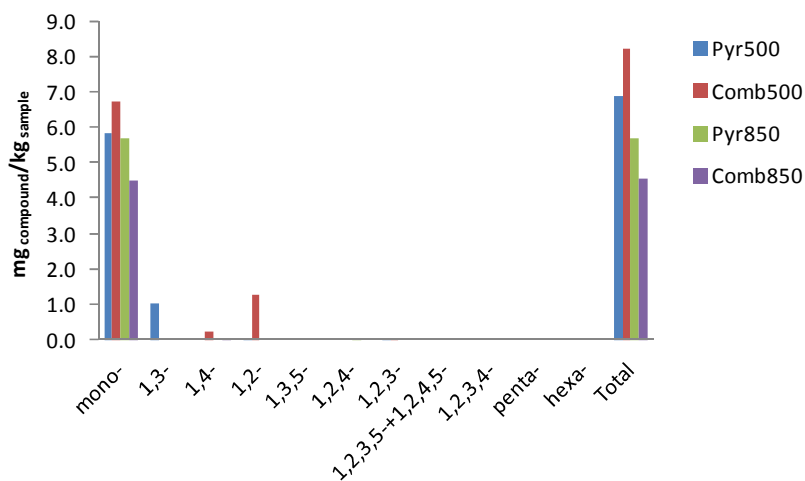


Figure A 1. Chlorobenzenes in pyrolysis and combustion of WVO.

As to the results of chlorophenols, no emission of these compounds has been detected in pyrolysis. The total yield is higher in combustion run at 500°C, with 10.5 ppm versus 1.3 ppm obtained at 850°C. This trend was also observed by Aracil et al. (2005). Figure A 2 presents the yields for the different chlorophenol congeners. Mono-, di- and trichlorophenols appear in higher amounts.

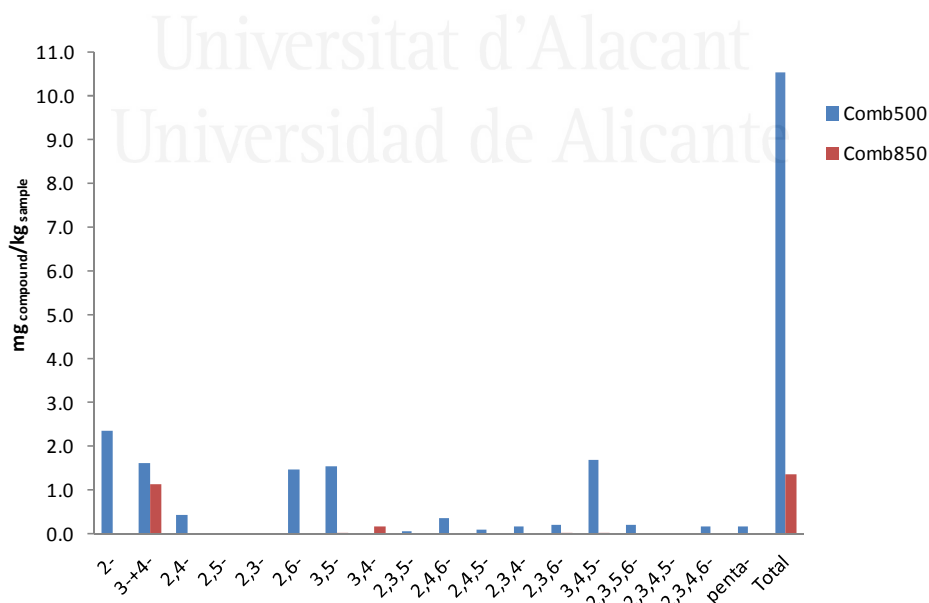


Figure A 2. Chlorophenols in combustion of WVO.

Concerning PCB and PCDD/F emissions, no data are presented for the pyrolysis experiment carried out at 850°C because the results were not satisfactory. Table A 4 shows PCB emissions in pyrolysis at 500°C and in combustion at 500 and 850°C. No significant difference is observed in total PCB emission among the three runs. In the three experiments the main congeners are PCB-118, PCB-105 and PCB-77.

Table A 4. PCB emissions (pg/g) in pyrolysis and combustion of WVO.

Compound	T = 500°C		T = 850°C
	Pyrolysis	Combustion	Combustion
pg/g			
PCB-81	0.4	1.3	nd
PCB-77	7.6	8.1	9.6
PCB-123	nd	nd	0.61
PCB-118	9.7	24	20
PCB-114	1.6	0.49	nd
PCB-105	5.7	12	10
PCB-126	3.5	0.85	2.6
PCB-167	4.2	1.7	1.2
PCB-156	5.1	3.0	3.2
PCB-157	2.5	1.2	2.8
PCB-169	2.1	1.1	1.7
PCB-189	2.4	1.1	2.6
Total	45	56	55

nd (not detected) = 0

Figure A 3 shows the distribution of PCB congeners expressed as pg WHO-TEQ/kg. It can be seen that PCB-126 and PCB-169 are the compounds that contribute the most to the total toxicity in spite of not being among the congeners with highest emission levels.

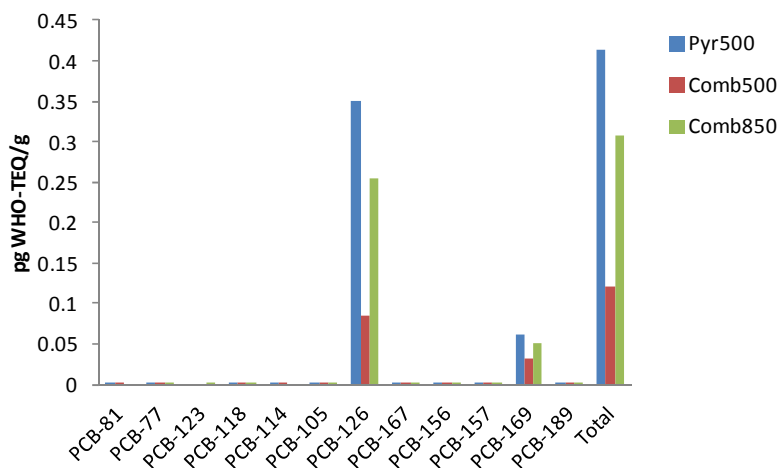


Figure A 3. TEQ-weighted PCBs emission profile from pyrolysis and combustion of WVO.

Regarding PCDD/Fs, Table A 5 shows the yields obtained for the 17 toxic congeners. As in the case of PCBs, no significant difference is observed in total PCDD/F emissions among the three experiments. The most abundant congeners are OCDD and OCDF in the three runs, and approximately both PCDDs and PCDFs count the same for the total amount.

Table A 5. 2,3,7,8-substituted PCDD/F emissions from pyrolysis and combustion of WVO.

Compound	T = 500°C		T = 850°C
	Pyrolysis	Combustion	Combustion
pg/g			
2,3,7,8-TCDF	0.35	0.49	0.24
1,2,3,7,8-PeCDF	1.8	2.1	1.0
2,3,4,7,8-PeCDF	1.9	1.5	1.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.4	2.7	0.73
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.2	2.0	0.85
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.5	2.7	0.57
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.2	1.2	0.73
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.2	2.0	1.7
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.3	1.7	1.1

Table A 5. 2,3,7,8-substituted PCDD/F emissions from pyrolysis and combustion of WVO. (Cont.)

Compound	T = 500°C		T = 850°C
	Pyrolysis	Combustion	Combustion
	pg/g		
OCDF	4.7	2.6	7.1
2,3,7,8-TCDD	0.82	0.74	0.61
1,2,3,7,8-PeCDD	1.8	1.1	0.85
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.2	1.1	nd
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2.5	2.1	1.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.8	2.0	1.2
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.6	2.5	3.8
OCDD	10	6.7	6.3
Sum PCDFs	17	19	15
Sum PCDDs	22	16	14
Sum PCDFs+PCDDs	39	35	29

nd (not detected) = 0

The TEQ-weighted PCDD/F congener distribution is shown in Figure A 4. The majority of the WHO-TEQ contribution comes from 1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,7,8-TCDD and 2,3,4,7,8-PeCDF. A similar trend was obtained by Conesa et al. (2009) in the pyrolysis and combustion of meat and bone meals.

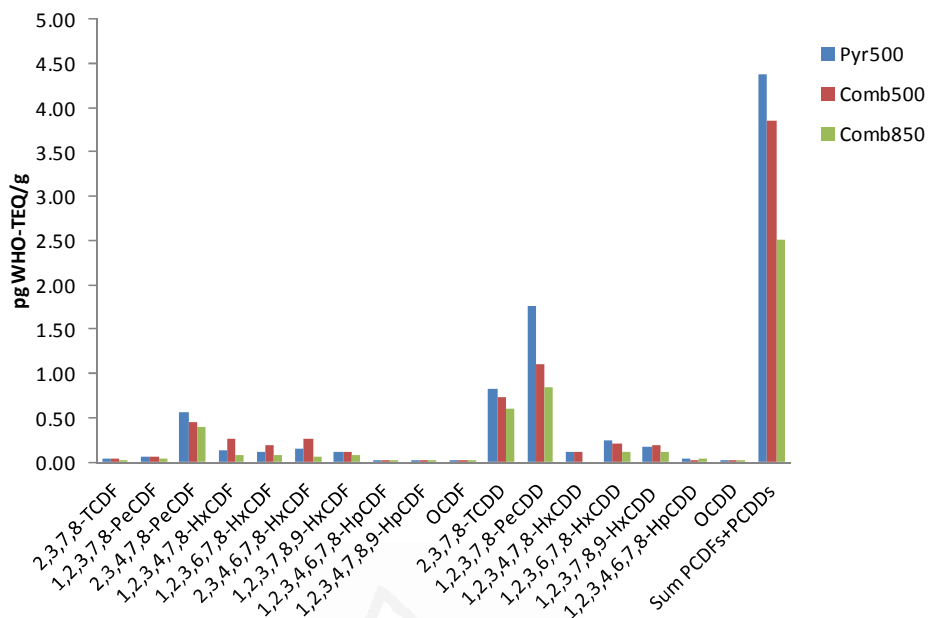


Figure A 4. TEQ-weighted PCDD/F profiles from pyrolysis and combustion of WVO.

- ***“Effect of fuels and an iron-catalyzed diesel particle filter on diesel engine chlorinated compound emissions”.***

Many developments in engine and converter technologies were made to reduce harmful diesel engine emissions. Emissions of smoke, particulate matter (PM), organic/elemental carbon, SO_x, PAHs, PCDD/Fs, and odorous compounds from diesel engine exhausts have long been a concern (Lin *et al.*, 2011). The search for alternative fuels, which promise a harmonious correlation with sustainable development, energy conservation, efficiency and environmental preservation, as well as the presence of effective after-treatment devices have become highly pronounced in the present context (Agarwal, 2007).

On one hand, biofuels may offer an opportunity to reduce some of the harmful emissions without expensive engine modifications (Kegl, 2011). On the other hand, catalytic diesel particle filters (DPFs) are an efficient environmental technology to eliminate emissions of soot and metal oxide nanoparticles formed during combustion of fossil fuels, lubricating oils, and fuel additives. Depending on the catalyst used, these filters can also convert PAHs (Heeb *et al.*, 2008). With these catalytic properties, DPFs should also reduce emissions of PCDD/Fs.

In this study, effects of a DPF and of fuel type on diesel engine emissions regarding CBs, CPs and PCDD/Fs have been investigated. Exhaust samples were obtained from the test stands of the University of Applied Sciences in Biel (UASB, Switzerland) using a Liebherr EURO-3 heavy-duty diesel engine with direct fuel injection. The engine was operated in the 8-stage ISO 8178/4 C1 test cycle and the exhaust was either treated by DPF or not filtered. The fuels used in the experiments were commercial, low-sulfur diesel, biodiesel from rapeseed oil and commercial diesel with potassium. Two new and

identical wall-flow silicon carbide DPFs from DINEX were used in combination with an iron-based fuel additive but for the samplings with K-doped diesel an already used DPF was employed. For worst case testing, a certain amount of 1,6-dichlorohexane was added as chlorine dopant to the fuels.

Analyses of CBs, CPs and PCDD/Fs were performed by gas chromatography and high-resolution mass spectrometry.

In all the subsequent figures and tables the nomenclature shown in Table A 6 has been used to distinguish the experiments carried out without/with DPF, with DPF after an operating time of 200, 400 or 600 minutes and with commercial diesel, biodiesel or potassium-doped commercial diesel.

Table A 6. Nomenclature employed to distinguish exhaust samples from the Liebherr engine.

	Without DPF	With DPF, 200 min	With DPF, 400 min	With DPF, 600 min
Diesel	DWoF	DWF1	DWF2	DWF3
Biodiesel	BWoF	BWF1	BWF2	BWF3
K-doped Diesel	KWoF	KWF1	KWF2	KWF3

Figure shows the profiles for the chlorobenzene and chlorophenol congener groups obtained in the different exhaust samples. In all cases the DPF enhances the emission of these types of compounds. However, this effect is much more noticeable when using biodiesel and K-doped diesel. Monochlorophenol and monochlorobenzene are the most relevant congener groups but there is a clear prevalence of the former. Dichlorobenzenes are also important for biodiesel and K-doped diesel. Among monochlorophenols, 2-chlorophenol is the most abundant congener but the amount of 3-chlorophenol is also significant in the case of diesel with potassium. 1,2-dichlorobenzene is by far the most abundant congener among dichlorobenzenes.

There is no clear trend of the effect of the filter operating time on chlorobenzene and chlorophenol emissions. It is interesting to observe that samples obtained when using biodiesel and K-doped diesel have very similar CB and CP profiles.

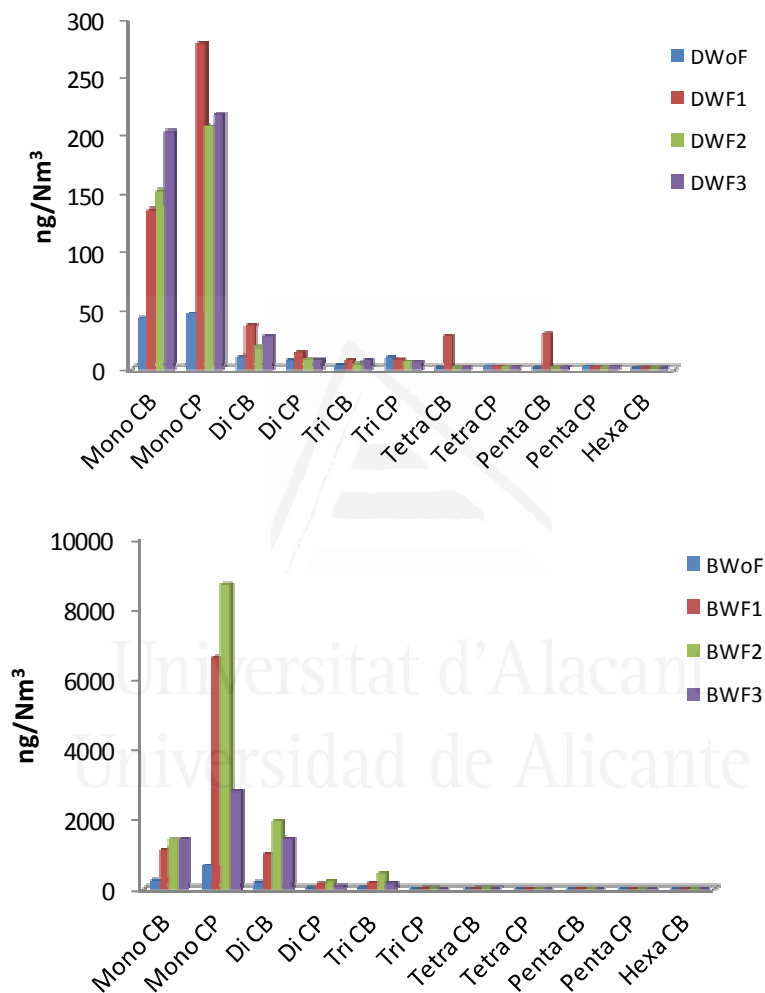


Figure A 5. CB and CP congener group profiles for the different exhaust samples from the Liebherr engine.

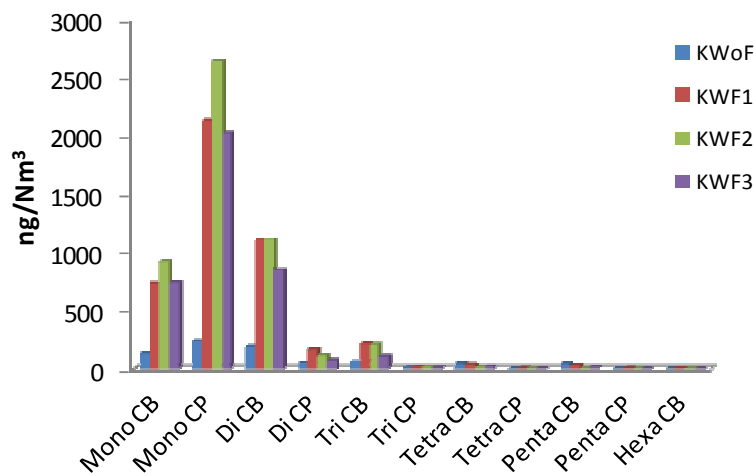


Figure A 5. CB and CP congener group profiles for the different exhaust samples from the Liebherr engine. (Cont.)

Total yields of chlorobenzenes and chlorophenols are shown in Table A 7 for each sample. Remarkable are the results obtained for unfiltered samples with biodiesel and K-doped diesel.

Table A 7. Total CB and CP yields in the emissions of the Liebherr engine.

	Total CBs ng/Nm ³	Total CPs ng/Nm ³
DWoF	60	70
DWF1	240	310
DWF2	180	230
DWF3	240	240
BWoF	460	710
BWF1	2270	6750
BWF2	3800	8930
BWF3	3050	2880
KWoF	500	310
KWF1	2160	2330
KWF2	2280	2800
KWF3	1760	2140

Figure shows the emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs of the heavy-duty diesel engine when operated with commercial diesel, biodiesel and K-doped diesel after an operating time of 200, 400 and 600 minutes of the DPF. The pattern obtained for the diesel samples is significantly different to that for biodiesel and K-doped diesel. Hepta- and octa-chlorinated homologues are the most abundant when using diesel whereas for the other two fuels are tetra- and pentachlorinatedfurans.

In general, PCDD/F emissions are greater for the biodiesel and the diesel with potassium and, as it happens with the chlorobenzenes and chlorophenols, no clear trend of the effect of the filter operating time on PCDD/F emissions is observed.

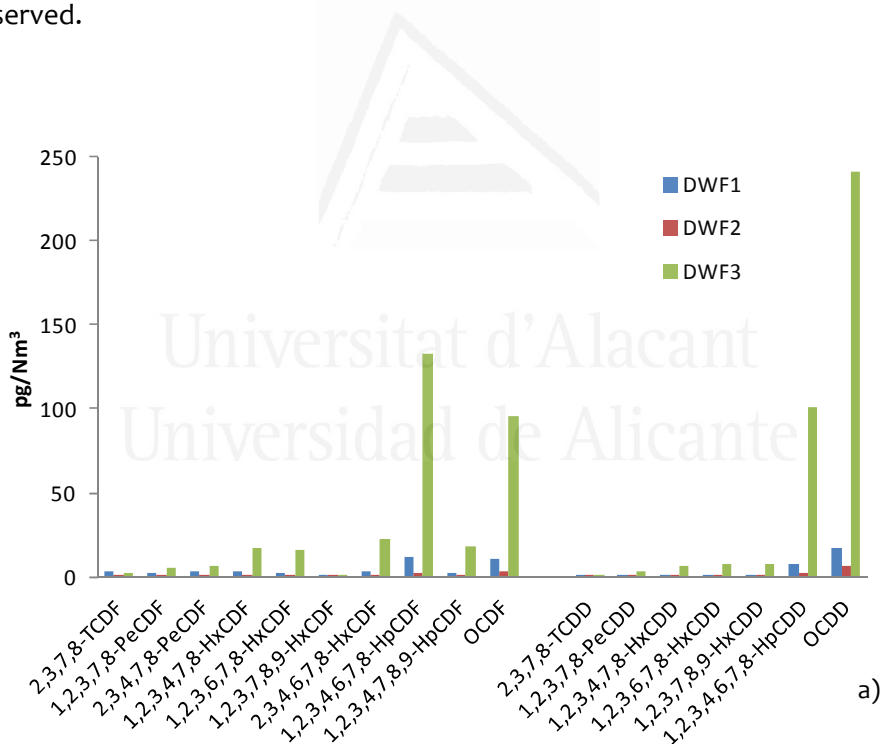


Figure A 6. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the filter operating time: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel.

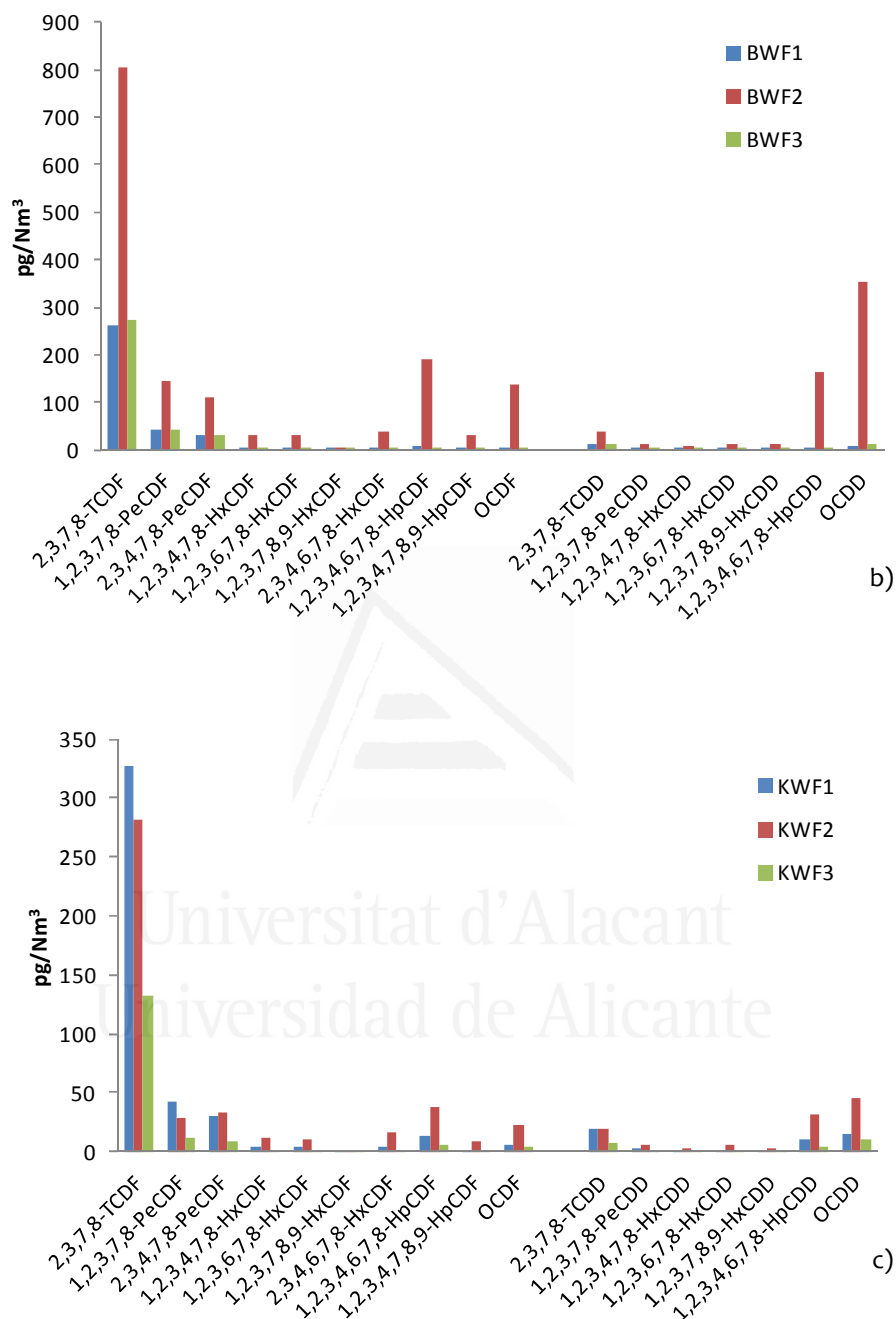


Figure A 6. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the filter operating time: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel. (Cont.)

The emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs regarding the effect of the diesel particle filter are presented in Figure . To assess this effect, unfiltered samples and samples after 200 minutes use of the filter have been considered. It is remarkable that in all cases the filter causes a reduction in the PCDD/F emissions for the hepta- and octa-chlorinated homologues whereas it increases the emissions for the tetra- and penta-chlorinated homologues. Overall, the reduction is more prominent for the PCDDs and the increase for the PCDFs. It is important to highlight that the increase in tetra- and pentachlorinatedfurans is much more relevant when using biodiesel and K-doped diesel.

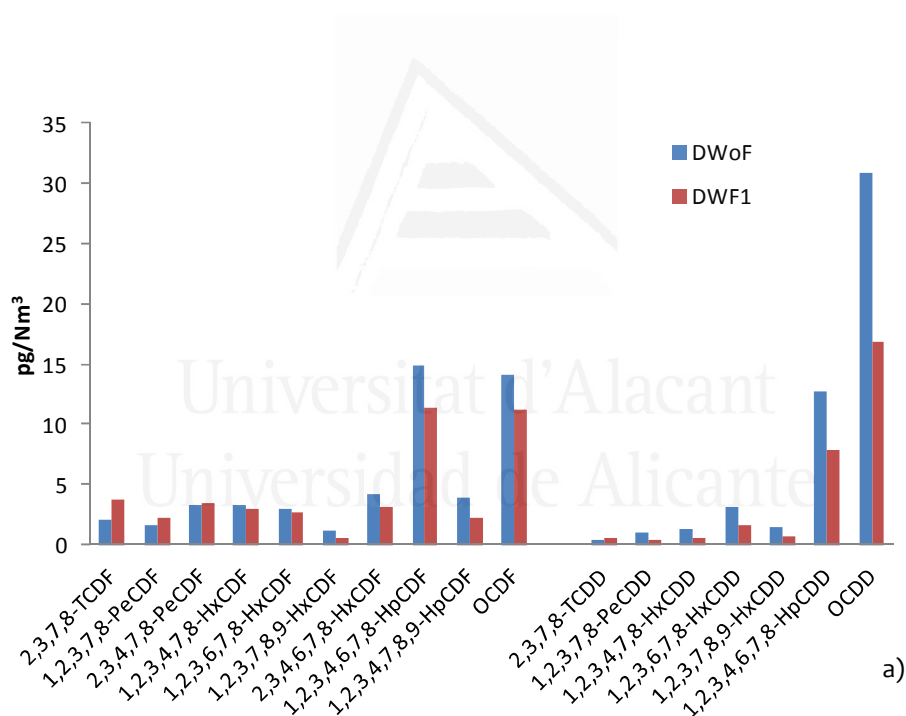


Figure A 7. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the diesel particle filter: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel.

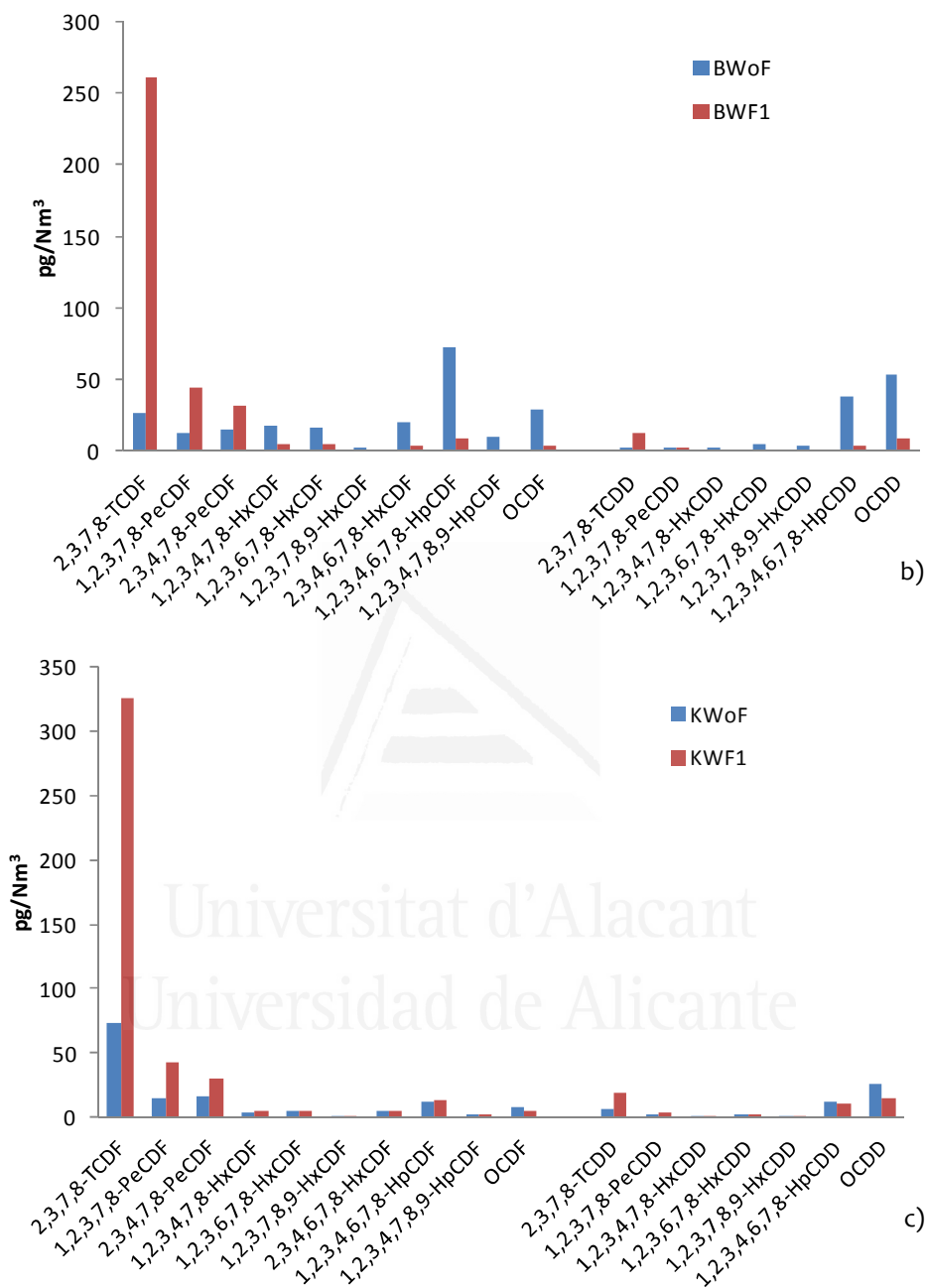


Figure A 7. Emission profiles of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the diesel particle filter: a) Diesel, b) Biodiesel and c) K-doped Diesel. (Cont.)

Figure A 8 compares the emission profile of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs of the heavy-duty diesel engine when operating with each of the three fuels and DPFs after an operating time of 200 minutes. As can be seen, biodiesel and K-doped diesel cause a noteworthy increase in the emissions of PCDD/Fs. This increase affects the tetra- to hexa-chlorinated homologues whereas for the hepta- and octa-chlorinated homologues the emissions are at the same level or greater when using diesel. This effect of the biodiesel and the potassium is much more relevant for the PCDFs, among which 2,3,7,8-TCDF reaches a value of 262 and 327 pg/Nm³, respectively.

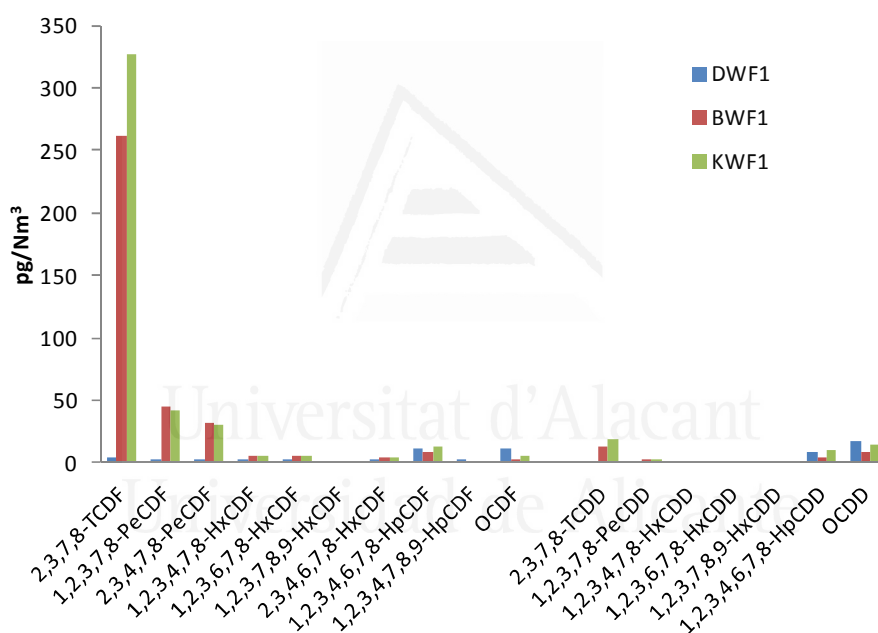


Figure A 8. Emission profile of 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs. Effect of the fuel.

Table A 8 contains the emission factors of the 2,3,7,8-substituted PCDD/Fs expressed as pg I-TEQ/Nm³ and the total emission factors in terms of toxicity. In general, 2,3,7,8-TCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,7,8-TCDD and 1,2,3,7,8-PeCDD are usually the congeners that most contribute to the total toxicity.

Table A 8. PCDD/F emission factors from the Liebherr engine expressed as pg I-TEQ/Nm³.

	DWoF	DWF1	DWF2	DWF3	BWoF	BWF1	BWF2	BWF3	KWoF	KWF1	KWF2	KWF3
	pg I-TEQ/Nm ³											
2,3,7,8-TCDF	0.21	0.38	0.14	0.24	2.6	26.2	80.4	27.5	7.4	32.7	28.2	13.3
1,2,3,7,8-PeCDF	0.078	0.11	0.024	0.25	0.6	2.2	7.3	2.1	0.76	2.1	1.4	0.60
2,3,4,7,8-PeCDF	1.7	1.7	0.54	3.4	7.6	15.7	56.1	15.2	7.8	15.0	17.0	4.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.33	0.30	0.057	1.72	1.7	0.50	3.07	0.40	0.42	0.49	1.2	0.16
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.30	0.26	0.047	1.63	1.7	0.51	3.18	0.43	0.45	0.49	1.1	0.16
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.12	0.051	0.018	0.17	0.23	0.045	0.31	0.04	0.11	0.049	0.14	0.020
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.42	0.31	0.063	2.3	2.0	0.36	3.88	0.20	0.53	0.48	1.7	0.15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.15	0.11	0.026	1.32	0.73	0.080	1.9	0.023	0.12	0.13	0.38	0.052
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.038	0.022	0.006	0.18	0.10	0.011	0.29	0.009	0.024	0.016	0.089	0.013
OCDF	0.014	0.011	0.003	0.10	0.029	0.003	0.14	0.002	0.008	0.005	0.023	0.005
2,3,7,8-TCDD	0.46	0.55	0.30	0.43	2.1	13.0	40.0	13.1	5.7	18.8	18.9	7.7
1,2,3,7,8-PeCDD	0.50	0.22	0.057	1.5	1.0	1.4	6.1	0.98	1.1	1.6	3.1	0.58
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.13	0.052	0.023	0.64	0.26	0.045	0.94	0.057	0.095	0.068	0.34	0.047
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.32	0.17	0.10	0.80	0.54	0.16	1.3	0.13	0.27	0.18	0.65	0.17
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.15	0.066	0.029	0.75	0.35	0.037	1.1	0.045	0.10	0.073	0.29	0.035
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.13	0.079	0.018	1.0	0.38	0.038	1.6	0.055	0.12	0.10	0.31	0.042
OCDD	0.031	0.017	0.006	0.24	0.054	0.009	0.35	0.012	0.026	0.014	0.045	0.010
Total	5.04	4.43	1.45	16.6	22.0	60.4	208	60.3	25.1	72.3	74.5	27.5

BIBLIOGRAFÍA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

BIBLIOGRAFÍA

- ACEA (2013). European Automobile Manufacturers Association en <http://www.acea.be/statistics/article/share-of-diesel-in-the-fleet>.
- Agarwal, A.K. (2007). "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines." *Progress in Energy and Combustion Science* **33**(3): 233-271.
- Amorós, F., More, T., Muñoz, N., Polo, V., Conesa, J.A. (2002). "Formación de dioxinas en procesos de combustión." *Ingeniería Química* **391**: 172-181.
- Antal, M.J., Jr., Varhegyi, G. (1995). "Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34**(3): 703-717.
- Aracil, I. (2008). "Formación de contaminantes y estudio cinético en la pirólisis y combustión de plásticos (PE, PVC y PCP)." *Tesis doctoral*. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante
- Aracil, I., Font, R., Conesa, J.A. (2005). "Semivolatile and volatile compounds from the pyrolysis and combustion of polyvinyl chloride." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **74**(1-2): 465-478.
- CIEMAT (2006). "Análisis de Ciclo de Vida de Combustibles Alternativos para el Transporte." Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
- CNE (2013). "Informe anual sobre el uso de biocarburantes correspondiente al ejercicio 2011." Comisión Nacional de Energía
- COI (2013). Consejo Oleícola Internacional, en http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/131-world-olive-oil-figures?lang=es_ES.
- Conesa, J.A., Font, R., Fullana, A., Martín-Gullón, I., Aracil, I., Gálvez, A., Moltó, J., Gómez-Rico, M.F. (2009). "Comparison between emissions from the pyrolysis and combustion of different wastes." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **84**(1): 95-102.
- Conesa, J.A., Fullana, A., Font, R. (2002). "De novo synthesis of PCDD/F by thermogravimetry." *Environmental Science and Technology* **36**(2): 263-269.
- Correia, I.S., Souza, M.B., S. Araújo, A., Sousa, E.B.D. (2012). "Thermal stability during pyrolysis of sunflower oil produced in the northeast of Brazil." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **109**(2): 967-974.
- Chang, M.B., Chang, S.H., Chen, Y.W., Hsu, H.C. (2004). "Dioxin emission factors for automobiles from tunnel air sampling in Northern Taiwan." *Science of the Total Environment* **325**(1-3): 129-138.

- Chuang, S.C., Chen, S.J., Huang, K.L., Wu, E.M.Y., Chang-Chien, G.P., Wang, L.C. (2010). "Gas/particle partitioning of dioxins in exhaust gases from automobiles." *Aerosol and Air Quality Research* **10**: 489–496.
- Chuang, S.C., Huang, K.L., Chen, S.J., Wang, L.C., Chang-Chien, G.P., Tsai, J.H. (2011). "PCDD/F emissions from gasoline and diesel fueled vehicles." *Sustainable Environment Research* **21**: 29-36.
- Deng, Y., Peng, P., Ren, M., Song, J., Huang, W. (2011). "The winter effect on formation of PCDD/Fs in Guangzhou by vehicles: A tunnel study." *Atmospheric Environment* **45**(15): 2541-2548.
- Dweck, J., Sampaio, C.M.S. (2004). "Analysis of the thermal decomposition of commercial vegetable oils in air by simultaneous TG/DTA." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75**(2): 385-391.
- EBB (2014). European Biodiesel Board, en <http://www.ebb-eu.org/stats.php#>.
- Estrellan, C.R., Lino, F. (2010). "Toxic emissions from open burning." *Chemosphere* **80**(3): 193-207.
- EurObserv'ER (2013). Observatorio Europeo de Energías Renovables en <http://www.eurobserv-er.org/downloads.asp>.
- European Committee for Standardization (1996). EN-1948-1. European Standard: Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDD/PCDFs. Brussels, Belgium
- European Committee for Standardization (2006). EN-1948-1. European Standard: Stationary Source Emissions. Determination of the Mass Concentration of PCDD/PCDFs. Brussels, Belgium
- FAO (2012). Food and Agriculture Organization of the United Nations, en <http://www.fao.org/docrep/016/i3052e/i3052e00.htm>.
- Font, R., Conesa, J.A., Fullana, A., Martín-Gullón, I. (2007). "Formación de productos clorados en los procesos de combustión de residuos urbanos." *Infoenviro* **24**: 1-5.
- Font, R., Gómez-Rico, M.F., Ortuño, N. (2011). "Analysis of the vaporization process in TG apparatus and its incidence in pyrolysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **91**(1): 89-96.
- Font, R., Marcilla, A., Verdú, E., Devesa, J. (1991). "Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with CoCl₂." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **21**(3): 249-264.
- Font, R., Moltó, J., Ortuño, N. (2012). "Kinetics of tetrabromobisphenol A pyrolysis. Comparison between correlation and mechanistic models." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **94**(0): 53-62.
- García, L., Salvador, M.L., Arauzo, J., Bilbao, R. (1999). "Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition." *Energy and Fuels* **13**(4): 851-859.

- Geueke, K.J., Gessner, A., Quass, U., Bröker, G., Hiester, E. (1999). "PCDD/F Emissions from heavy duty vehicle diesel engines." *Chemosphere* **38**(12): 2791-2806.
- González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A., Gañán, J., Ayuso, A., Turegano, J. (2006). "Use of energy crops for domestic heating with a mural boiler." *Fuel Processing Technology* **87**(8): 717-726.
- González, J.F., González-García, C.M., Ramiro, A., González, J., Sabio, E., Gañán, J., Rodríguez, M.A. (2004). "Combustion optimisation of biomass residue pellets for domestic heating with a mural boiler." *Biomass and Bioenergy* **27**(2): 145-154.
- Grønli, M., Antal, M.J., Várhegyi, G. (1999). "A Round-Robin Study of Cellulose Pyrolysis Kinetics by Thermogravimetry." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38**(6): 2238-2244.
- Grønli, M.G., Várhegyi, G., Di Blasi, C. (2002). "Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **41**(17): 4201-4208.
- Gullett, B., Touati, A. (2003). "PCDD/F emissions from burning wheat and rice field residue." *Atmospheric Environment* **37**(35): 4893-4899.
- Gullett, B.K., Ryan, J.V. (2002). "On-road emissions of PCDDs and PCDFs from heavy duty diesel vehicles." *Environmental Science and Technology* **36**(13): 3036-3040.
- Gullett, B.K., Touati, A., Huwe, J., Hakk, H. (2006). "PCDD and PCDF Emissions from Simulated Sugarcane Field Burning." *Environmental Science and Technology* **40**(20): 6228-6234.
- Haji-Sulaiman, M.Z., Aroua, M.K. (1997). "Activation energy for the oxidation of Malaysian coal chars." *Journal of the Institute of Energy* **70**(483): 52-56.
- Hazra, A., Dollimore, D., Allexander, K. (2002). "Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry." *Thermochimica Acta* **302**(1-2): 221-226.
- Heeb, N.V., Schmid, P., Kohler, M., Gujer, E., Zennegg, M., Wenger, D., Wichser, A., Ulrich, A., Gfeller, U., Honegger, P., Zeyer, K., Emmenegger, L., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A. (2008). "Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Conversion of PAHs versus Formation of Nitro-PAHs." *Environmental Science and Technology* **42**(10): 3773-3779.
- Heeb, N.V., Zennegg, M., Gujer, E., Honegger, P., Zeyer, K., Gfeller, U., Wichser, A., Kohler, M., Schmid, P., Emmenegger, L., Ulrich, A., Wenger, D., Petermann, J.-L., Czerwinski, J., Mosimann, T., Kasper, M., Mayer, A. (2007). "Secondary Effects of Catalytic Diesel Particulate Filters: Copper-Induced Formation of PCDD/Fs." *Environmental Science and Technology* **41**(16): 5789-5794.

- IARC (2012). International Agency for Research of Cancer, World Health Organization, Press Release 213,12 June 2012. , en http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf.
- Ikeguchi, T., Tanaka, M. (2000). "Dioxins emission from an open-burning-like waste incineration: small incinerators for household use." *Organohalogen Compounds* **46**: 298-301.
- Infinita Renovables (2014). Infinita Renovables en <http://www.infinita.eu/concepto/infinita.html>.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B. (1996). "Emission Factors for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Biomass Burning." *Environmental Science and Technology* **30**(8): 2462-2469.
- Kegl, B. (2011). "Influence of biodiesel on engine combustion and emission characteristics." *Applied Energy* **88**(5): 1803-1812.
- Kim, K.S., Hong, K.H., Ko, Y.H., Yoon, K.D., Kim, M.G. (2003). "Emission characteristics of PCDD/Fs in diesel engine with variable load rate." *Chemosphere* **53**(6): 601-607.
- Kotti, F., Chiavaro, E., Cerretani, L., Barnaba, C., Gargouri, M., Bendini, A. (2009). "Chemical and thermal characterization of Tunisian extra virgin olive oil from Chetoui and Chemlali cultivars and different geographical origin." *European Food Research and Technology* **228**(5): 735-742.
- Larssen, S., Brevik, E.M., Oehme, M. (1990). "Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by a tunnel experiment." *Organohalogen Compounds* **1**: 453-456.
- Leoni, E., Tomi, P., Khoumeri, B., Balbi, N., Bernardini, A.F. (2001). "Thermal Degradation of Pinus pinaster Needles by DSC. Part 1: Dehydration Kinetics." *Journal of Fire Sciences* **19**(5): 379-397.
- Lin, Y.-C., Liu, S.-H., Chen, Y.-M., Wu, T.-Y. (2011). "A new alternative paraffinic-palmbiodiesel fuel for reducing polychlorinated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran emissions from heavy-duty diesel engines." *Journal of Hazardous Materials* **185**(1): 1-7.
- MAAPGC (2010). Servicio de Medio Ambiente del Excmo. Ayuntamiento de Las Palmas de Gran Canaria, en <http://comunidad.eduambiental.org/file.php/1/curso/contenidos/docpdf/capitulo18.pdf>.
- MAGRAMA (2012). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente en <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/publicaciones/anuario-de-estadistica/#para2>.
- MAGRAMA (2013). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente en http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/Plan_Aire.aspx.

- MAGRAMA (2014). Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente en <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/fracciones/aceites-cocina/#>.
- Maher, K.D., Bressler, D.C. (2007). "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals." *Bioresource Technology* **98**(12): 2351-2368.
- Mangut, V., Sabio, E., Gañán, J., González, J.F., Ramiro, A., González, C.M., Román, S., Al-Kassir, A. (2006). "Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry." *Fuel Processing Technology* **87**(2): 109-115.
- Martínez, M., Díaz-Ferrero, J., Martí, R., Broto-Puig, F., Comellas, L., Rodríguez-Larena, M.C. (2000). "Analysis of dioxin-like compounds in vegetation and soil samples burned in Catalan forest fires. Comparison with the corresponding unburned material." *Chemosphere* **41**(12): 1927-1935.
- Melo, A.C.R., Araujo, A.S., Silva, E.F.B., Oliveira, R.M., Fernandes Jr, V.J., Luz Jr, G.E., Souza, A.G. (2011). "Kinetic behavior of sunflower oil pyrolysis over mesoporous materials." *Fuel Processing Technology* **92**(7): 1340-1344.
- Milosavljevic, I., Suuberg, E.M. (1995). "Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **34**(4): 1081-1091.
- Moltó, J. (2007). "Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y análisis de contaminantes." *Tesis doctoral*. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante
- Moltó, J., Font, R., Gálvez, A., Rey, M.D., Pequenín, A. (2010). "Analysis of dioxin-like compounds formed in the combustion of tomato plant." *Chemosphere* **78**(2): 121-126.
- Oehme, M., Larssen, S., Brevik, E.M. (1991). "Emission factors of PCDD and PCDF for road vehicles obtained by tunnel experiment." *Chemosphere* **23**(11-12): 1699-1708.
- RAVUSA (2013). Reciclados de Aceites Vegetales Usados, en <http://www.ravusa.es>.
- Ryan, J.V., Gullett, B.K. (2000). "On-Road Emission Sampling of a Heavy-Duty Diesel Vehicle for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans." *Environmental Science & Technology* **34**(21): 4483-4489.
- Santos, A.D., Caldeira, V.S., Farias, M., Araújo, A., Souza, L., Barros, A. (2011). "Characterization and kinetic study of sunflower oil and biodiesel." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **106**(3): 747-751.
- Santos, J.C.O., Santos, I.M.G., Conceição, M.M., Porto, S.L., Trindade, M.F.S., Souza, A.G., Prasad, S., Fernandes, V.J., Jr., Araújo, A.S. (2004). "Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial

- edible vegetable oils." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **75**(2): 419-428.
- Scheleicher, O., Jensen, A.A., Blinksbjerg, P., Thomsen, E., Schilling, B. (2002). "Dioxin emissions from biomass fired energy plants and other sources in Denmark." *Organohalogen Compounds* **56**: 147-150.
- Sidhu, S.S., Maqsd, L., Dellinger, B., Mascolo, G. (1995). "The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols." *Combustion and Flame* **100**(1-2): 11-20.
- Souza, A.G.d., Santos, J.C.O., Conceição, M.M., Silva, M.C.D., Prasad, S. (2004). "A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **21**: 265-273.
- Stanmore, B.R. (2004). "The formation of dioxins in combustion systems." *Combustion and Flame* **136**(3): 398-427.
- Stieglitz, L., Zwick, G., Beck, J., Bautz, H., Roth, W. (1989). "Carbonaceous particles in fly ash -a source for the de-novo-synthesis of organochlorocompounds." *Chemosphere* **19**(1-6): 283-290.
- Taylor, P.H., Wehrmeier, A., Sidhu, S.S., Lenoir, D., Schramm, K.W., Kettrup, A. (2000). "Copper-catalyzed chlorination and condensation of acetylene and dichloroacetylene." *Chemosphere* **40**(12): 1297-1303.
- US EPA (1996). Test Method 23: Determination of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Polychlorinated dibenzofurans from Municipal Waste Combustors, U.S. EPA
- US EPA (1998). "Handbook for Air toxics Emission Inventory Development." Volume I: Stationary Sources. US EPA
- US EPA (2007). "Method 8270D. Semivolatile organic compounds by GC/MS." SW-846. U.S. Environmental Protection Agency
- Vecchio, S., Cerretani, L., Bendini, A., Chiavaro, E. (2009). "Thermal Decomposition Study of Monovarietal Extra Virgin Olive Oil by Simultaneous Thermogravimetry/Differential Scanning Calorimetry: Relation with Chemical Composition." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57**(11): 4793-4800.
- WHO (2000). "Air Quality Guidelines for Europe, 2nd Edition." 5.11. Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. WHO.