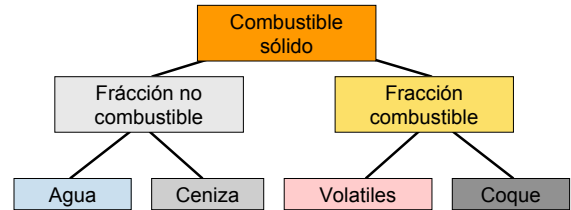


## CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE BIOCOMBUSTIBLES SÓLIDOS

## Combustibles sólidos



## Composición de la madera

Composición química:	Componentes:
51% carbono	50% Celulosa
42% oxígeno	25% Hemicelulosa
6% hidrógeno	25% Lignina
< 1% nitrógeno	< 5% Resinas
< 0,1% azufre, halógenos	< 1% Minerales

## Sustancias peligrosas

**N, S, halógenos son sustancias peligrosas para el medioambiente**

- ♦ **Nitrógeno**
  - Responsable de las emisiones de NO<sub>x</sub>
- ♦ **Azufre**
  - Se forma SO<sub>2</sub> (ácido sulfúrico que es el causante de la lluvia ácida)
- ♦ **Cloro**
  - Se forma HCl (corrosión)

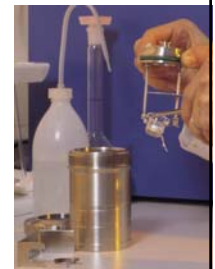
## Etiquetado, empaquetado y transporte

- ♦ El empaquetado es el aspecto más importante para preservar la propiedades físicas y químicas de las muestras



## Métodos de ensayos químicos

- ♦ CEN/TS 15104 Biocombustibles sólidos — Determinación del contenido total de **carbono, hidrógeno y nitrógeno** — Método Instrumental
- ♦ CEN/TS 15289 Biocombustibles sólidos — Determinación del contenido total de **azufre y cloro**
- ♦ CEN/TS 15105 Biocombustibles sólidos — Métodos para la determinación del contenido de **cloro, sodio y potasio soluble en agua**
- ♦ CEN/TS 15290 Biocombustibles sólidos — Determinación de **elementos mayoritarios**
- ♦ CEN/TS 15296 Biocombustibles sólidos — Determinación de **elementos minoritarios**
- ♦ CEN/TS 15297 Biocombustibles sólidos — Cálculos referidos a diferentes bases



### Principio

- ♦ Muestra se quema completamente en presencia de O<sub>2</sub>
- ♦ Principales productos gaseosos: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y/o NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, oxoácidos de azufre e hidruros de halógenos
- ♦ Equipos y reactivos
  - Sistemas automáticos: Leco
- ♦ Para N: Método Kjeldahl
  - <0,1 % UNE-EN 13342

### Precisión del método

	Diferencias máximas aceptables entre resultados (en base seca)	
	Repetibilidad	Reproducibilidad
Contenido en C	0,5 % absoluto	1,5 % absoluto
Contenido en H	0,25 % absoluto	0,5 % absoluto
Contenido en N	10 % relativo si N > 0,5 % 0,05 % absoluto si N < 0,5 %	20 % relativo si N > 0,5 % 0,1 % absoluto si N < 0,5 %

### Principio

- ♦ Digestion de los componentes ácidos gaseosos en una solución
  - **Método A:** Combustión en una bomba de O<sub>2</sub> y absorción de los componentes gaseosos ácidos en una solución
  - **Método B:** Descomposición en recipientes cerrados (CEN/TS 15290)



### Métodos de análisis

- ♦ Cromatografía iónica (sulfatos y cloruros) (EN ISO 10304-1)
- ♦ Otros métodos:
  - Límites de detección y precisión varían significativamente.
  - Fluorescencia por rayos X

Métodos	Cl	S	Referencias (ejemplos)
ICP-AES	X	X	EN ISO 11885
Colorimétrico	X		DIN 51727
Turbidimétrico		X	ASTM D516 - 02
Valoración fotométrica	X		ISO 587
Valoración electroquímica	X		DIN 38405 - 1 (method D1-3)
Valoración potenciométrica	X		DIN 38405 - 1 (method D1-2)

### Precisión del método

Contenido de cloruros y sulfuros en base seca	Máximas diferencias aceptables entre resultados	
	Repetibilidad (Mismo laboratorio)	Reproducibilidad (Diferentes laboratorios)
Cloruros ≤ 500 mg/kg > 500 mg/kg	50 mg/kg 10 % de la media	100 mg/kg 20 % de la media
Sulfuros ≤ 500 mg/kg > 500 mg/kg	50 mg/kg 10 % de la media	100 mg/kg 20 % de la media

### Principio

- ♦ La muestra es calentada con agua en un recipiente cerrado a 120 °C durante 1 hora.
- ♦ Las concentraciones de cloruros, sodio y potasio se miden en el extracto de agua obtenida.

### Métodos de análisis

#### – Cloruros:

- Cromatografía Iónica
- Valoración potenciométrica con nitrato de plata (los contenidos de bromuros y yoduros en el agua también serán determinados)

#### – Sodio y potasio:

- Espectroscopía de Emisión de Llama (FES)
- Espectroscopía de Absorción Atómica de Llama (FAAS)
- Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OEE).

### Precisión del método

Contenido de los elementos en agua soluble	Diferencias máximas aceptables entre resultados	
	Repetibilidad (mismo laboratorio)	Reproducibilidad (diferentes laboratorios)
Cloruros ≥ 500 mg/kg > 500 mg/kg	50 mg/kg	100 mg/kg
	10 % de la media	20 % de la media
Sodio / Potasio ≥ 100 mg/kg > 100 mg/kg	10 mg/kg	20 mg/kg
	10 % de la media	20 % de la media

Los principales elementos mayoritarios encontrados (ceniza) son:

**Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na, Ti**

### Principio

- ♦ La muestra es digerida en un recipiente cerrado con la ayuda de reactivos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), la temperatura y la presión en hornos microondas o de resistencia.
  - Digestión directa sobre el **combustible** (parte A)
  - Digestión a 550 °C sobre la **ceniza** preparada (parte B).

### Métodos de análisis

- ICP/OES (EN ISO 11885).
- ICP/MS ( EN ISO 17294-2).
- AAS ( EN ISO 7980, ISO 9964-1 y ISO 9964-2).
- FES (ISO 9964-3).

### Precisión del método

- ♦ No se ha especificado todavía – es necesaria una validación

### Elementos minoritarios a analizar:

**Arsénico, Cadmio, Cobalto, Cromo, Cobre, Mercurio, Manganeso, Molibdeno, Niquel, Plomo, Antimonio, Vanadio y cinc**

- ♦ La muestra a analizar se digiere en un recipiente cerrado (fluoropolimero) usando reactivos específicos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF) en hornos microondas o de resistencia.
- ♦ La muestra digerida es diluida y los elementos se determinan con instrumentos adecuados.

### Métodos de análisis

- ♦ As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V y Zn
  - ICP-MS, ICP-OES o GF (horno de grafito)-AAS.
- ♦ As y Se
  - HG (generador de hidruros)-AAS (EN ISO 11969).
- ♦ Hg
  - CV (vapor frío)-AAS (EN 12338)
- ♦ ICP-MS (EN ISO 17294-2)
- ♦ Se pueden utilizar otros métodos después de su previa validación con materiales de referencia adecuados.

### Precisión del método

- ♦ No se ha especificado todavía – una validación del método es necesaria

### Principio

- ♦ Este método permite expresar los datos en otras bases:
  - base seca
  - base seca libre de cenizas
  - base húmeda
  - tal como se recibe

***Gracias por su atención***