



UNIVERSIDAD DE LEÓN

**FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y
AMBIENTALES**

Grado en Ciencias Ambientales

**Valorización energética de lana de oveja y
carnero para los procesos térmicos de
combustión y pirólisis**

*Energy recovery of sheep and ram wool for
combustion and pyrolysis thermal processes*

Jorge Álvarez Hevia

TUTORES:

D. Luis Fernando Calvo Prieto

D. Sergio Paniagua Bermejo

León, febrero 2023

ÍNDICE

1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Sector textil	1
1.3.- Problemática actual de la lana	2
1.4. Procesos termoquímicos	3
1.4.1.- Combustión.....	4
1.4.2.- Gasificación	5
1.4.3.- Pirólisis	5
1.4.4.- Objetivos.....	7
2.-MATERIAL Y METODOS	7
2.1.-Materiales	7
2.1.1.-Materia prima.....	7
2.1.2 -Tratamientos previos.....	8
2.1.3.-Termobalanza.....	9
2.2-Métodos	9
2.2.1.-Molienda	9
2.2.2.-Análisis elemental e inmediato. Poder calorífico.....	10
2.2.3.-Análisis termogravimétrico.....	12
3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
3.1.-Propiedades combustibles	14
3.2.-Análisis termogravimétrico.....	16
4.-CONCLUSIONES	22
5.-RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS	23
6.-BIBLIOGRAFÍA	24

Resumen

La problemática de residuos es uno de los principales desafíos de la sociedad actual. El sector textil contribuye notablemente de forma negativa. Este hecho es debido a que actualmente su aprovechamiento está pasando a segundo plano en detrimento de los más baratos tejidos sintéticos. Por ello, los ganaderos se centran en obtener leche o carne de sus explotaciones, mientras que la lana termina como un producto residual. Este trabajo trata los residuos procedentes de la lana de oveja y carnero. Para poder obtener un beneficio y evitar seguir contribuyendo a la generación de residuos, proponemos una recuperación energética a partir de estos desechos, contribuyendo a la economía circular a través de un proceso renovable y prometedor. El objetivo principal de este trabajo fue el de estudiar el comportamiento térmico de la lana para su aprovechamiento térmico en calderas de combustión y pirólisis. A través de una serie de análisis y tratamientos en laboratorio, obtuvimos datos específicos para oveja y carnero que derivaron en el posterior estudio termogravimétrico y cálculo de índices térmicos para cada muestra. Los resultados indicaron las buenas propiedades combustibles de las muestras analizadas, así como revelaron una mayor estabilidad térmica para la combustión de la lana de oveja y materia desprendida en el pico más representativo (31,660%/min) en relación al mismo valor del carnero (15,420 %/min). De la misma forma, para el proceso térmico de pirólisis, no existieron diferencias apreciables entre ambos tipos de lana.

Palabras clave. Combustión. Lana. Pirolisis. Residuo. Termogravimetría. Valorización energética.

Summary

The waste problem is one of the main challenges of today's society. The textile sector contributes notably in a negative way. This fact is due to the fact that currently its use is passing into the background to the detriment of the cheapest synthetic fabrics. For this reason, farmers focus on obtaining milk or meat from their farms, while wool ends up as a residual product. This work deals with waste from sheep and ram wool. In order to obtain a benefit and avoid continuing to contribute to the generation of waste, we propose an energy recovery from this waste, contributing to the circular economy through a renewable and promising process. The main objective of this work was to study the thermal behaviour of wool for its thermal use in combustion and pyrolysis boilers. Through a series of laboratory analysis and treatments, we obtained specific data for sheep and ram that led to the subsequent thermogravimetric study and thermal indexes estimation. The results indicated the good combustible properties of the analysed samples, as well as revealed a greater thermal stability for the combustion of the sheep's wool and matter released in the most representative peak (31,660%/min) in relation to the same value of the ram (15,420 %/min). In the same way, for the thermal pyrolysis process, there were no appreciable differences between both types of wool.

Keywords. Combustion. Energy recovery. Pyrolysis. Residue. Thermogravimetry. Wool

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Sector textil

Uno de los mayores problemas a los que ha de enfrentarse el ser humano en la actualidad es el cambio climático y la gestión de las grandes cantidades de residuos producidos. El rápido crecimiento de la población humana conlleva a su vez una mayor generación de residuos y con ello un mayor problema ambiental, pues bien, uno de los sectores que más está aumentando y que además es uno de los más contaminantes se trata de la industria textil, en 2022 se compró un 25% más de ropa que en 2019, pero además de esto el 98% de las prendas se utilizaron la mitad de tiempo (Jacometti, 2019) .El consumo de moda insostenible prevé que la industria mundial del textil crezca de 1,5 billones de dólares en 2020 a aproximadamente 2,25 billones en 2025, lo que indica un crecimiento continuo de la producción de textil (Ikram, 2022).

La industria de la moda con su actual modelo de negocio de moda rápida, caracterizado por la producción en masa, la rapidez y la asequibilidad, ha contribuido en gran medida a los volúmenes de residuos y la velocidad a la que se generan estos residuos. La moda rápida crea una demanda de 80 mil millones de prendas nuevas cada año (Senthilkannan Muthu Editor, 2020); sin embargo, las prendas suelen seguir un ciclo de vida lineal en el que, después de su uso, las prendas se desechan en vertederos en lugar de reutilizarse o reciclarse. De hecho, como estudia (Jacometti, 2019), menos del 1% de los materiales utilizados en la ropa se reciclan. Este ciclo de vida "de la cuna a la tumba" significa que se desperdician importantes recursos asociados con la producción textil (Navone *et al.*, 2020). La ONU informó de que el 85% de los textiles acaban en diferentes vertederos cada año y que un europeo tira una media de 11 kilos de ropa al año. Por otro lado, el lavado de ciertos tipos de ropa vierte cantidades significativas de microplásticos y unos 50.000 millones de botellas de plástico al océano cada año (Ikram, 2022)

Respecto a la contaminación, la industria textil es uno de los sectores más contaminantes, como la aviación o el transporte marítimo, la industria textil presenta una emisión de gases enorme, debido además a que una gran parte del transporte aéreo y marítimo se dedica al transporte de materias primas para la producción de textiles, lo que aumenta aún más la huella del carbono de la industria textil (Zhang *et al.*, 2020). La producción de moda contribuye al 10% de las emisiones mundiales de dióxido de carbono (CO₂), contamina los ríos y arroyos, y seca las fuentes de agua (Kumar *et al.*, 2022). A medida

que el sector de la moda prospera, salen a la luz un número creciente de impactos ambientales como el procesamiento de fibras naturales que depende en gran medida de recursos no renovables, y que utilizan cantidades enormes de productos químicos, así como un uso de energía térmica y eléctrica muy alto. Todo esto unido a que también es uno de los mayores productores de aguas residuales del mundo, hacen que la insostenibilidad ambiental de este sector siga aumentando (Stenton *et al.*, 2021).

1.2.- Economía circular

La mayor parte de los residuos generados mundialmente se eliminan en pozos de vertidos, vertederos incontrolados en el campo o peor aún, se queman generando emisiones incontroladas. El informe de 2016 de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) calcula que en 2016 se quemaron 38·107 t de residuos de agrícolas y ganaderos, lo que supuso un total de emisiones de 299·105 t de CO₂ equivalente (Marchelli *et al.*, 2021), con todo esto surge la necesidad de crear nuevos métodos y tecnologías para la gestión de residuos.

La economía circular se ha convertido en la fuerza impulsora para la mejora de los ciclos productivos existentes, esta tecnología de futuro se basa en aprovechar la materia residual en nuevas cadenas productivas o en procesos como la generación de energía. Un modelo de economía circular significaría mantener los recursos en uso el mayor tiempo posible a través de estrategias como la reutilización, reparación, remanufactura y reciclaje de productos (Ghisellini *et al.*, 2016). El crecimiento de la industria textil está aumentando rápidamente los volúmenes de desechos textiles que terminan predominantemente en vertederos o incineradores, lo que requiere una necesidad inmediata de tecnologías de reciclaje eficientes para 'cerrar el ciclo' y generar energía o nuevos productos a partir de flujos de desechos textiles (Navone *et al.*, 2020).

1.3.- Problemática actual de la lana

Una de las fibras naturales con mayor generación de residuos es la lana de oveja, a nivel mundial, anualmente se generan más de 143 mil toneladas de residuos. Por lo tanto, la eliminación sostenible y eficiente de los residuos de lana es un desafío importante que limita el desarrollo sostenible de la industria textil. Además, la producción de 1 kg de lana genera un impacto ambiental mayor que el que pueda ocasionar la generación de la misma cantidad de carne o leche (Sun *et al.*, 2021a) . La UE tiene la segunda población más grande de ejemplares ovinos; los países del norte y centro de Europa crían principalmente ovejas

por su carne, mientras que los países del sur de Europa lo hacen por sus productos lácteos. En ambos casos, la lana producida es de baja calidad y el precio de la lana ha disminuido debido a la creciente demanda de fibras sintéticas de bajo costo. Hoy en día, los agricultores europeos ven la lana como un producto residual del que es difícil deshacerse. Sus propiedades evitan tanto el vertido en vertederos como la combustión, por lo que a menudo se aplican prácticas ilegales de eliminación (Marchelli *et al.*, 2021)

Las impurezas de la superficie de la fibra de lana cruda deben eliminarse mediante procesos de limpieza antes de su uso como material textil. En la industria textil, las fibras de lana se someten a una serie de procesos de tratamiento a base de agua como desengrasado, lavado o blanqueo. Estos procesos implican el uso de grandes volúmenes de agua y productos químicos, que en consecuencia generan grandes volúmenes de efluentes tóxicos de los procesos de tratamiento químico húmedo (Salem Allafi *et al.*, 2021). Las dificultades para degradar los materiales de lana surgen de la estructura recalcitrante de la proteína queratina, que es el componente principal de la lana, la queratina representa el 95% del peso de la lana y exhibe un alto grado de unión disulfuro, lo que confiere rigidez y resistencia química (Navone *et al.*, 2020).

Otro problema asociado al reciclaje y valorización de la lana proviene de la producción masiva de fibras sintéticas a partir de productos químicos derivados del petróleo, más baratas y rápidas de producir que las naturales. Así, el proceso de reciclaje incluye una serie de procesos de pretratamiento y postratamiento como el lavado y la separación de diferentes tipos de fibras que hacen que los principales métodos de eliminación de fibras de desecho y textiles sean los vertederos (Kwon *et al.*, 2021).

1.4. Procesos termoquímicos

Por lo tanto, la recuperación de energía a partir de desechos textiles será un proceso renovable prometedor como alternativa al vertido final, que debe ser la última opción dentro de la pirámide de valorización de residuos. Entre la gran variedad de técnicas para tratar los residuos, los procesos termoquímicos (pirólisis, gasificación y combustión) son operaciones prometedoras. Estos transforman los residuos en productos altamente energéticos o en corrientes aprovechables energéticamente, contribuyendo así en gran parte a la economía circular (Das *et al.*, 2021).

Los procesos termoquímicos (**Figura 1**) se clasifican en función de la cantidad de agente oxidante que se alimenta al reactor en comparación con la cantidad requerida para la

oxidación estequiométrica, así como la temperatura que se alcanza en el reactor (Lee *et al.*, 2022).

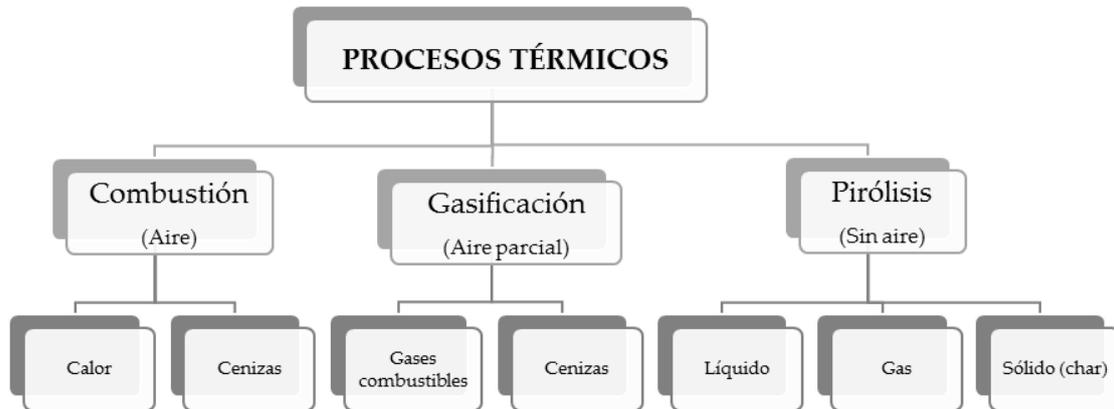


Figura 1.- Esquema de los procesos térmicos y productos resultantes de los mismos.

1.4.1.- Combustión

Se define como un conjunto de reacciones químicas exotérmicas, relativamente veloces, acompañadas de emisión de energía radiante en la región visible, que se producen entre las sustancias combustibles (C, H principalmente) y el comburente (O₂). De forma más intuitiva puede decirse que es un proceso de transformación de la materia en presencia de oxígeno, dando lugar a la formación de nuevas sustancias y a la liberación de energía en forma de calor y luz. También aparece material incombustible al que denominamos cenizas. La combustión se lleva a cabo con un exceso de oxígeno sobre el teórico calculado (estequiométrico) para garantizar la combustión completa. Las características de la combustión de la biomasa están condicionadas por una serie de factores: el caudal másico del combustible, el factor de exceso de aire, el método de combustión y la temperatura en la cámara de combustión (Sun *et al.*, 2020).

La temperatura común en los procesos de combustión oscila entre 700 °C y 900 °C. En diferentes estudios (Glushkov *et al.*, 2021; Kropotova *et al.*, 2022) de diferentes combustibles de biomasa se obtuvieron en común la formación de CO₂, CO, H₂, H₂S, SO₂ y CH₄, además de conocer las variaciones en su formación. Las concentraciones de CO₂, CO, H₂ y NO prevalecen en las fases iniciales de la combustión y durante la combustión rápida, mientras que las concentraciones de CO, CH₄ y NH₃ predominaron a medida que la combustión se extendía. La formación de H₂S y SO₂ está condicionada por la mayor o menor concentración de azufre en el combustible (Kropotova *et al.*, 2022).

1.4.2.- Gasificación

Otro tipo de valorización termoquímica común de tratamiento de residuos es la gasificación. Su principal ventaja es la alta eficiencia (Sun *et al.*, 2020). Se denomina gasificación a un conjunto de reacciones termoquímicas que se producen en un ambiente pobre en oxígeno (aquí está una de las diferencias con la combustión) y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases susceptibles de ser utilizados en una caldera (síntesis de productos), en una turbina de gas o en un motor de combustión interna, tras ser debidamente acondicionados. El gas de síntesis, syngas, generado, generalmente se compone de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO), una pequeña cantidad de hidrocarburos ligeros y otros contaminantes (compuestos de nitrógeno y azufre, partículas sólidas) (Glushkov *et al.*, 2021). La concentración de cada componente de la mezcla de gases depende principalmente de las condiciones de trabajo, la condición local, la composición química de la biomasa y la estructura de los gasificadores. Además del gas de síntesis, la gasificación de la biomasa produce biocarbón, biocombustibles, calor y energía (Uzi *et al.*, 2019).

1.4.3.- Pirólisis

Descomposición térmica de un material en atmósfera inerte (en ausencia de oxígeno). Los valores de temperaturas con los que se trabajan son inferiores a los de los procesos térmicos anteriores. De esta forma, se obtienen combustibles líquidos o sólidos, además del gas, en función de la composición de la biomasa y otras condiciones.

La pirólisis es un proceso endotérmico (entalpía positiva) en el que el reactor no mantiene por sí solo la temperatura, requiere de un aporte térmico que, aunque puede tener diferentes orígenes, se suele realizar con el mismo material con el que se trabaja.

Las reacciones químicas de la pirólisis son más complejas que las del proceso de gasificación. Complejidad de la que no es objeto el presente documento, con lo que, al contrario de lo que se hizo con la gasificación, no se pormenorizaran las distintas reacciones, sino que simplemente se dará a continuación una noción de las etapas de un proceso pirolítico convencional (Castells and García, 2012). Etapas que están supeditadas al valor de temperatura alcanzada (Nogales 2015).

La pirólisis es una de las tecnologías más eficientes y sostenibles para convertir los residuos sólidos en productos bioenergéticos valiosos para lograr una energía sintética

orientada al futuro (Zhang *et al.*, 2022). Pese a ser un proceso ampliamente estudiado, las referencias asociadas a este proceso textil para el residuo textil son nulas o muy escasas (Du *et al.*, 2021).

La pirólisis de residuos puede producir tres tipos de productos principales: una fase sólida (el biocarbón), una fase líquida (el alquitrán o bioaceite) y una fase gaseosa (el gas de síntesis) (Zhang *et al.*, 2022). La descripción del proceso de pirólisis es especialmente difícil porque en él se producen una gran cantidad de transformaciones físicas y químicas y produce un gran número de especies de productos. Por ello, los modelos existentes que pretenden predecir las tasas o los rendimientos de los volátiles pirolíticos liberados se apoyan en datos empíricos (Neves *et al.*, 2011) La cantidad relativa de estas tres fases se puede ajustar mediante la variación de las condiciones operativas (pirolisis rápida, flash pirolisis y pirolisis lenta) (Pérez *et al.*, 2021).

La fase gaseosa es importante de clasificar en un estudio sobre valorización de residuos, pues cada combustible produce diferentes gases y en diferentes cantidades, estos se pueden medir a través de los sensores de gas que pueden utilizarse para detectar diversos gases y vapores como el metano, el hidrógeno, el monóxido de carbono y el dióxido, para estimar la calidad, la cantidad y la composición de productos gaseosos para su posterior utilización durante la pirólisis (Zhang *et al.*, 2022). Los principales gases encontrados en estudios que utilizan combustibles de biomasa, se obtuvieron en su mayoría: H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros (Neves *et al.*, 2011) Pero estos datos son muy relativos pues en otros estudios como el de (Glushkov *et al.*, 2021), se hace especial referencia a que los productos gaseosos dependen en su totalidad del tipo de pirolisis y el combustible utilizado.

Los aceites pirolíticos son HC de cadena larga y combustibles líquidos prometedores. El carbón sólido o biochar se utiliza para diversas aplicaciones energéticas y ambientales. Los tres productos son muy útiles debido a su alto poder calorífico y energético (Kwon *et al.*, 2021).

Sin embargo, el proceso de pirólisis puede verse afectado por varios parámetros, como la composición de la biomasa, el rango de temperatura, la rampa de calentamiento, el tiempo de retención y el tipo de reactor, por lo tanto, el conocimiento de la pirólisis cinética y termodinámica es importante para optimizar los parámetros del proceso y diseñar un reactor adecuado. Para analizar los procesos de pirólisis, se debe aplicar la

termogravimetría (TG) por ser el método más básico para registrar los procesos de descomposición térmica de materiales mediante la regulación de los parámetros experimentales. También puede efectuar una espectrometría de masas, para ayudar a comprender las características de los productos gaseosos de pirólisis (Sun *et al.*, 2021a).

1.4.4.-Objetivos

El objetivo de este estudio fue el análisis del comportamiento térmico de la lana de carnero y oveja para su aprovechamiento energético en calderas de combustión y pirólisis, valorando la opción de que existan diferencias entre la lana procedente de oveja y la procedente del carnero. Para lograr este objetivo principal, se han establecido unos objetivos específicos: (i) Valorar las propiedades físico-químicas y térmicas de los residuos, (ii) estudiar el comportamiento termogravimétrico de ambas muestras y (iii) analizar las diferencias en cuanto a los índices termogravimétricos, entre los dos residuos estudiados.

2.-MATERIAL Y METODOS

2.1.-Materiales

2.1.1.-Materia prima

La materia prima de este trabajo fue lana de oveja y carnero (*Ovis orientalis aries*). Se seleccionaron muestras de una explotación ovina de estabulación libre ubicada en Cantabria; para la toma de muestras se utilizó el método probabilístico más simple pero no por ello menos efectivo, muestreo aleatorio simple.



Figura 2 .– Muestra de lana de oveja sin el proceso de molienda.

La norma ISO 24153/2009 define procedimientos para muestreo aleatorio y aleatorización, el método que nosotros hemos escogido viene definido de la siguiente manera, el muestreo aleatorio simple es una técnica que consiste en numerar todos los

individuos de la explotación ganadera, y luego a través de cualquier método al azar, como un bingo o una urna, se van seleccionando los diferentes individuos de los cuales tomaremos la muestra. Este método es muy útil para tamaños de población no muy grandes (Hernández and Carpio, 2019). Para el transporte de las muestras al laboratorio se deben seguir las indicaciones del REGLAMENTO (UE) No 142/2011 DE LA COMISIÓN de 25 de febrero de 2011, según el cual la lana y el pelo sin tratar deben encontrarse en envases bien cerrados y secos, y ser enviados directamente al lugar de tratamiento, siempre externo a la cadena alimentaria animal o humana, siendo trasladado en condiciones que impidan la propagación de agentes patógenos.

2.1.2-Tratamientos previos

Dichas muestras fueron sometidas a una serie de tratamientos previos para posteriormente acometer su evaluación térmica. En primer lugar, las muestras se secaron al aire libre (tiempo mínimo de 72 horas). Posteriormente fue reducido su tamaño con una molienda recurriendo a un molino convencional *Fritsch Model P-19*. Con este, el tamaño de partícula se redujo a aproximadamente 1mm. Este tamaño no es suficiente para realizar el análisis termogravimétrico, puesto que la termobalanza (instrumento destinado a este fin) requiere de diámetros de muestra inferiores. Para lograrlo, se empleó un molino de bolas. Este molino de bolas, *Retsch modelo MM200 (Figura 3)*, el cual cuenta con diversos recipientes de molienda en posición horizontal que realizan movimientos de oscilación consiguiendo así que una serie de bolas metálicas albergadas en su interior se muevan por inercia, chocando con fuerte energía con las muestras que introducimos en dichos recipientes.

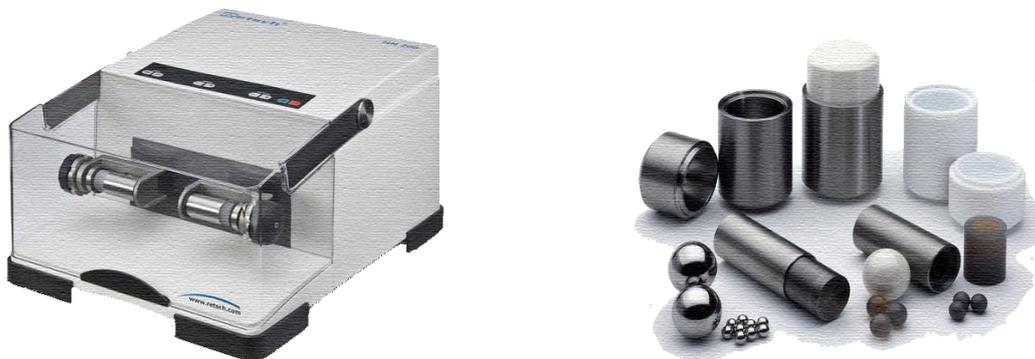


Figura 3.- Molino de bolas Retsch modelo MM200 (izquierda) y recipientes asociados (derecha) – Fuente: (Catálogo General Trituración | Tamizado | Asistencia, 2020).

Con este instrumento las muestras de lana chocan contra los laterales del recipiente y con las bolas de metal garantizándose una ruptura efectiva de las partículas. Una vez realizado

el pretratamiento, las muestras se almacenaron en contenedores herméticos a una temperatura de $18^{\circ}\text{C} \pm 5$, por un máximo de 48 horas.

2.1.3.-Termobalanza

Tras el pretratamiento, con las muestras listas para el análisis termogravimétrico se introducen en la termobalanza, en nuestro caso, para realizar el análisis termogravimétrico se utilizó una termobalanza *TA Instruments® modelo SDT2960*. Entre otras utilidades, este instrumento permite medir pequeñas variaciones en la masa de la muestra una vez que esta está sometida a un proceso térmico determinado. Además, la termobalanza permite trabajar con diferentes atmósferas, lo que permitirá simular las condiciones de combustión y pirólisis desde una temperatura ambiente hasta valores cercanos a los 1000°C en caso de que fuera necesario. Esta balanza posee también un horno que proporciona un calentamiento uniforme y controlado, además de un anillo de enfriamiento con el que se facilita la introducción directa de una purga de aire en el horno. La apertura y cierre del horno es automática gracias a un pequeño motor. La muestra y la referencia (en nuestro caso un recipiente vacío) se encuentran en unos sensores de platino situados en el extremo de cada brazo en equilibrio y el flujo diferencial de calor de la muestra y la referencia es medido a través de unos termopares albergados en los brazos de la termobalanza. El cambio de peso se mide mediante el empleo de una banda tensada que se encuentra en la parte trasera de cada brazo en equilibrio.

2.2-Métodos

2.2.1.-Molienda

Con el uso de un molino convencional redujimos el tamaño de muestra a unos valores próximos a 1 mm, pero al no ser este un tamaño válido para alimentar la termobalanza, fue necesaria una segunda molienda. Para realizar esta segunda molienda utilizamos un molino de bolas modelo Restsch MM200, consiguiendo tras su empleo tamaños de partícula aproximados a 0,2 mm. A fin de determinar las condiciones más óptimas de trabajo con el molino de bolas, se realizaron las variaciones operacionales que se plasman en la **Tabla I**.

Tabla I – Variación condiciones de trabajo para el molino de bolas.

Cantidad (g)	Tiempo (s)	Revolución (rpm)	Observaciones
0,25	60	30	La muestra tiene el tamaño deseado, se introduce más cantidad en el recipiente.
0,5	60	30	Quedan trazas de la muestra sin moler, se aumenta el tiempo de operación.
0,5	120	30	La muestra al completo tiene el tamaño deseado, se introduce mayor cantidad en el recipiente.
0,75	120	30	Quedan trazas de la muestra sin moler.

Para todos los casos se operó con una revolución de 30 rpm. Revoluciones superiores no permiten el contacto de las bolas del recipiente con la totalidad de la muestra, por lo que la molienda resulta incompleta. Se determinó que las condiciones de trabajo idóneas son asociadas a una cantidad de muestra de 0,5 gramos durante un tiempo de 120 segundos. Para cantidades mayores a estos 0,5 gramos sería necesario aumentar el tiempo de operación, con lo que la eficiencia del proceso se vería reducida al requerirse periodos de operación del orden de 3 minutos para una simple ganancia operacional de 0,25g (0,75g vs 0,5g)

2.2.2.-Análisis elemental e inmediato. Poder calorífico.

A través del análisis elemental obtenemos el contenido de diferentes elementos químicos que nos proporcionan una idea de que tratamiento térmico será mejor para aplicar al residuo. Generalmente obtenemos los valores de C, S, Cl, H y N, el interés del nivel de estos elementos para los diferentes tratamientos térmicos se resume en la **Tabla 2**.

Tabla 2.- Tabla sobre el análisis elemental y su importancia en los tratamientos químicos

Elemento	Tratamientos térmicos: Combustión, Gasificación, Pirólisis
Carbono(C)	El contenido en carbono es de vital importancia porque su reacción es muy exotérmica y genera gran cantidad de energía. A mayor contenido en C mayor poder calorífico.
Nitrógeno(N)	En cuanto al contenido en nitrógeno (N) de un residuo, el problema surge cuando se oxida y se producen óxidos de nitrógeno (NO _x). El contenido deseado es de menos del 0,1% de nitrógeno en un residuo (Ozgen <i>et al.</i> , 2021), y se empieza a

	considerar un combustible peligroso por la formación de NO _x en la combustión cuando supera el 1%.
Azufre (S)	En cuanto al contenido en azufre (S), interesa un residuo con bajo contenido en azufre, dado que en los procesos térmicos se emitiría SO ₂ , que es un gas de efecto invernadero causante de la lluvia ácida.
Cloro (Cl)	Es necesario conocer su contenido y es recomendable que este se encuentre por debajo del 0,1%, ya que el cloro y los elementos alcalinos pueden llegar a ser peligrosos, ya que pueden producir corrosiones en la caldera.
Hidrógeno (H)	No es bueno en exceso porque va a generar agua y si queremos un aprovechamiento energético supondrá pérdidas.

En segundo lugar, es necesario determinar el contenido en humedad, volátiles, cenizas y carbono fijo. Al análisis que engloba estos resultados se le conoce como análisis inmediato (*proximate analysis*). Los volátiles son combinaciones de gases combustibles, es la parte que produce la llama en la combustión y por tanto cuanto mayor sea su valor mejor resultado dará la combustión. Nos interesa además conocer el contenido en cenizas, que son los residuos no quemados resultantes tras una combustión completa. Además de ser un material no aprovechable, se acumulan en la caldera dificultando su limpieza. De la misma forma, las cenizas pueden absorber calor y disminuir el poder calorífico del material. Un contenido aceptable en cenizas debe estar por debajo del 30%, ya que estas además pueden producir grandes problemas en la caldera debido a un proceso llamado Fouling, a través del cual a temperaturas elevadas las cenizas comienzan a comportarse como un fluido pastoso que se adhiere a las paredes metálicas de las calderas, suele producirse con la presencia de cloro y elementos alcalinos, además el problema se agrava si la caldera es de pequeño tamaño.

Por último, en los tratamientos térmicos es muy importante conocer el poder calorífico. Este valor nos da información de la cantidad de calor o energía que puedo obtener por unidad de masa a presión constante, suele expresarse en kJ/kg. Existen dos formas de expresar el poder calorífico: poder calorífico superior (*higher heating value, HHV*) o poder calorífico inferior, (*lower heating value LHV*). El poder calorífico es la suma del poder calorífico superior y el poder calorífico inferior. el poder calorífico superior se

obtiene en el laboratorio, este incluye el calor latente que se produce en la combustión del agua, mientras que el poder calorífico inferior se calcula e indica el valor real de calor desprendido en una combustión completa.

Las propiedades combustibles de las muestras de lana fueron analizadas por un laboratorio externo (Laboratorio Regional de Combustibles, LARECOM, León, España). Los parámetros analizados, análisis elemental e inmediato y poder calorífico, se estimaron mediante métodos estándar. Humedad (UNE-EN ISO18134-1:2016), volátiles (UNE-EN ISO18123:2016), cenizas (UNE-EN ISO 18122:2016), poder calorífico superior, HHV, (UNE-EN ISO 18125:2018) y carbono, hidrógeno y nitrógeno (UNE-EN ISO16948:2015).

2.2.3.-Análisis termogravimétrico

Para este apartado se seleccionaron muestras de entre 6-9 mg de 0,2mm. Estas muestras se introducen en la termobalanza y son sometidas desde una temperatura ambiente (25°C) hasta 1000°C utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Se emplearon dos atmósferas diferentes; una primera atmósfera de aire para simular el proceso oxidativo de la combustión y una segunda atmósfera inerte de nitrógeno para simular el proceso térmico de pirólisis.

Gracias al análisis termogravimétrico pudimos obtener los perfiles termogravimétricos de las distintas muestras (perfiles TG, *thermogravimetry*), lo que nos permite conocer la relación entre la pérdida de peso con la temperatura a la que se produce dicha pérdida de peso. Con estos datos se pueden derivar los gráficos TG y obtener los perfiles DTG (*derivative thermogravimetry*) para facilitar una mejor visualización y comprensión de los resultados obtenidos. Con estos perfiles se determinaron las etapas de pérdida de peso más significantes

2.2.4.- Parámetros o índices característicos.

Combustión. Los parámetros característicos de la combustión son buenos indicadores de la calidad de un combustible. Las temperaturas de ignición (T_i) y de “burnout” (T_b) son dos propiedades cruciales de los combustibles (Du et al., 2007, 2014). La temperatura de ignición se define como la temperatura mínima a la que un combustible se enciende espontáneamente en un entorno sin fuente externa de ignición (Jiang et al., 1995) y puede estimarse mediante el protocolo definido por (Li et al., 2006). La temperatura de “burnout” se refiere a la temperatura a la que el combustible se consume casi por

completo. De esta forma, T_b corresponde al valor de temperatura, una vez superado el valor máximo de DTG. Para este trabajo, la temperatura final de etapa fue considerada como T_b . Además, una serie de parámetros fueron estimados para conocer el rendimiento de combustión de los combustibles. El factor característico de combustión (CCF, CCI o S) (Nie et al., 2001), el índice de estabilidad de combustión (R_w) así como el parámetro de combustión de ignición (H_F) fueron los índices seleccionados. Para estimar estos parámetros se emplearon las expresiones propuestas por (Niu et al., 2009a; Wang et al., 2012; Liu et al., 2013).

$$S = \frac{DTG_{max} \cdot DTG_{mean}}{T_i^2 \cdot T_b} \quad (\text{Eq.1})$$

$$R_w = 8.5875 \cdot 10^7 \cdot \frac{DTG_{max}}{T_i \cdot T_p} \quad (\text{Eq.2})$$

$$H_F = T_p \cdot \ln\left(\frac{\Delta T_{1/2}}{DTG_{max}}\right) \cdot 10^{-3} \quad (\text{Eq.3})$$

Donde DTG_{max} es la tasa de combustión máxima (%/min), DTG_{mean} es la tasa de combustión media (%/min) considerando como inicio y fin el 1% de la DTG_{max} , T_i es la temperatura de ignición (°C), T_b es la temperatura de combustión (°C), T_p es la temperatura de pico o $TDTG_{max}$ (°C) y $\Delta T_{1/2}$ es la anchura del medio pico, que es la diferencia de temperatura entre dos temperaturas y el valor de la tasa de pérdida de masa igual a 0,5 veces la DTG_{max} .

Una propiedad térmica mejorada tiene un valor P más alto (Paniagua *et al.*, 2018). Un mayor valor de R_w se traduce en una mayor estabilidad de combustión (Yang *et al.*, 2007). En relación con el parámetro H_F , describe la tasa y la intensidad del proceso térmico. Un valor menor refleja mejores propiedades (Gao *et al.*, 2002; Niu *et al.*, 2009b). Se han calculado dichos índices para el pico más representativo (400-550 °C)

Pirólisis. Además de los índices utilizados anteriormente, a salvedad del R_w que se emplea únicamente para procesos térmicos con atmósfera oxidativa, en este trabajo se calculó el índice D para la pirólisis. Este índice tiene la siguiente expresión.

$$D = \frac{DTG_{max} \cdot DTG_{mean} \cdot M}{T_i \cdot T_b \cdot \Delta T_{1/2}} \quad (\text{Eq.4})$$

M es la pérdida de masa por pirólisis del pico de la etapa (%) y $\Delta T_{1/2}$ es el intervalo de temperatura de la etapa.

El grado de dificultad de la pirólisis está representado por el índice D. El valor del índice D está influido significativamente por la temperatura inicial de descomposición, el tiempo de reacción y la velocidad máxima. Una descomposición más activa del material y una reacción de pirólisis más intensa se indican mediante valores altos de D (Lin et al., 2016).

3.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.-Propiedades combustibles

Con los resultados de las muestras analizadas por el laboratorio externo (LARECOM) se elaboró la **Tabla 3**, la cual se hace eco de los valores obtenidos para cada parámetro y de la que se podrá tener una primera aproximación de la calidad energética de las muestras. En nuestro caso es interesante analizar cómo afectan estos resultados a la combustión y a la pirólisis, puesto que son los tratamientos térmicos con los que queremos trabajar.

Tabla 3. Análisis elemental, inmediato y poder calorífico para las muestras de lana de carnero y oveja.

*Valores en base seca salvo humedad.

	Análisis elemental				Análisis inmediato				HHV (kJ/kg)
	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Humedad (%)	Volátiles (%)	Cenizas (%)	Carbono fijo (%)	
Carnero	48,6	6,34	17,1	2,41	12,7	79,5	4,67	15,8	20966,02
Oveja	45,0	6,02	15,0	2,43	12,9	73,2	10,79	18,0	18924,23

Valiéndonos de lo dictaminado previamente en la **Tabla 2**, se llevará a continuación un análisis de los diferentes parámetros. Los valores promedio fueron de entre 40 - 45% para el carbono, 6% para el hidrógeno, 13-17% para el nitrógeno y de entre 2 y 3,5% para el azufre. El porcentaje de C para carnero y oveja es aproximadamente 40%, se trata de un valor importante pues su oxidación es altamente exotérmica desprendiendo gran cantidad de energía y nos interesa obtener valores altos para su valorización energética. En comparación con otros combustibles el valor para este parámetro es aceptable, similar a la paja de cereal (Ismail *et al.*, 2020). Los valores de H en torno al 6% están en línea con los característicos para la biomasa herbácea y, en algunos casos, en consonancia con la lignocelulósica (Kim *et al.*, 2019) así como el serrín de pino (Cai *et al.*, 2021).

El valor de azufre en nuestro combustible es alto en comparación con otros combustibles como biomasa de cacahuete o lenteja (Chang, 2018). Esto es un dato negativo, pues el azufre puede generar óxidos de azufre (SO_x), los cuales se tratan de grandes contaminantes atmosféricos y en nuestro combustible el valor, 2,4% para carnero y oveja, es alto y puede dar problemas (Míguez *et al.*, 2021).

En general, puede decirse que las propiedades del combustible de lana de oveja (*Ovis orientalis*) están dentro del rango de las materias primas de biomasa más comunes como residuos de té, cascaras de almendra o pipas (Demirbas, 2004).

Por otro lado, los datos pertenecientes al análisis inmediato recogidos en la **Tabla 3** nos dan información sobre el contenido en cenizas, humedad, volátiles y carbono fijo. Si comparamos los porcentajes de nuestro combustible con otros combustibles de biomasa comunes como el pino o los residuos agrícolas (Dashti *et al.*, 2019) el contenido en cenizas y volátiles es similar entre ellos, (cenizas, 4-10% y volátiles, 63-70%). Podemos destacar que en nuestro combustible el contenido en cenizas es menor que en la mayoría de combustibles leñosos, como los residuos de la planta de piña (*Ananas comosus*) que presenta porcentajes de cenizas superiores al 10% y los valores de volátiles se encuentran en un porcentaje mayor en nuestro combustible (63% oveja y 69% carnero) y en los residuos de piña (50-54%) (Mansor *et al.*, 2018) estos aspectos son favorables para la valorización energética de nuestro combustible. Si comparamos nuestro combustible con el carbón, uno de los combustibles más comunes, la lana presenta un valor mucho menor en cenizas y mucho mayor en volátiles, pero como es de esperar el carbono fijo es mucho menor en nuestro combustible (13-16%) que en el carbón (50-70%) (Riaza *et al.*, 2019). Los valores obtenidos de cenizas y volátiles para la lana se asimilan a los del bambú (*Miscanthus sp.*) (Cai *et al.*, 2021).

El último parámetro analizado fue el poder calorífico. Este parámetro es vital a la hora de obtener información en cuanto a resultados de valorización energética. El poder calorífico se define como la cantidad de energía que se va a obtener por cantidad de masa del combustible que se introduzca en la caldera. En nuestro caso, ambas muestras presentan valores superiores a 17000 kJ/kg. Valores muy similares a los de residuos frutales o agrícolas (Dashti *et al.*, 2019), mayores valores que la paja de arroz (Paniagua Bermejo *et al.*, 2020) o que determinadas especies de algas (Güleç *et al.*, 2022). Por último, si comparamos el valor es mucho menor para la lana que para tres carbones analizados en el estudio de (Al-Zareer *et al.*, 2020), donde todos los valores obtenidos para este

combustible fósil están torno a 29000 KJ/Kg, el doble que nuestro combustible. Aun así, podemos afirmar que nuestro combustible presenta un poder calorífico aceptable para su valorización energética pues se encuentra en la media de los valores estudiados por un gran número de autores para combustibles de naturaleza biomásica.

3.2.-Análisis termogravimétrico

A través del análisis termogravimétrico podemos obtener datos del comportamiento térmico de la lana de oveja y carnero en función de la temperatura. Es un gran indicador de las temperaturas a las que se desprenden los diferentes componentes, consiguiendo, de esta manera, una información importante para predecir el comportamiento de nuestro combustible frente a una combustión o una pirólisis. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min en una atmosfera de aire (combustión) y en una atmósfera inerte (nitrógeno). El flujo de ambos gases fue de 100ml/min para cada caso particular. Así se obtuvieron los perfiles asociados a la pérdida de peso frente a la temperatura (TG) y su derivada (DTG), **Figuras 4 y 5**, de donde se extrajeron los parámetros térmicos que refleja la **Tabla 4**.

El comportamiento térmico de las muestras fue muy diferente para los casos de la combustión y la pirólisis. Aunque en ambos termogramas se identificaron tres pérdidas de peso (picos), la temperatura y porcentaje asociado a cada una de estas pérdidas fue muy diferente dependiendo del proceso térmico. A continuación, se realiza una comparativa pormenorizada de ambos procesos térmicos.

3.2.1.- Combustión

Se observaron tres etapas principales de pérdida de masa en la degradación oxidativa de la lana, **Figura 4**. La primera pérdida, que finaliza aproximadamente a los 130°C, está asociada a la pérdida de agua absorbida (pérdida de humedad). El segundo pico se corresponde con la pirólisis de la lana. Así, puede decirse que el proceso pirolítico aparece *per se* en una atmósfera oxidativa. Esta segunda etapa empieza y termina aproximadamente en el rango 200-360°C. La pirólisis de la lana es endotérmica. La destrucción oxidativa ocurre en el tercer pico, que comienza alrededor de los 400°C y es mucho más rápido que los anteriores. Estas tres pérdidas se asemejan a las reflejadas en la breve bibliografía que existe para residuos textiles (Kaynak *et al.*, 2018). Estos tres picos están asociados a la liberación más fácil o difícil de los materiales dependiendo de su composición.

Para el segundo pico, o etapa de degradación, se desprenden los primeros volátiles asociados a la degradación de proteínas y la ruptura de la estructura de la lana, en esta fase se pierde aproximadamente el 50% del peso de la muestra. En comparación con otros estudios que siguen el mismo patrón (Ahmed and Qayoum, 2021) esta pérdida de peso se asocia a su vez a la descomposición de las queratinas y la eliminación de los enlaces hidrógeno de la lana. El pico máximo que se produjo entre los 250 y 270C°, según otros informes (Ahmed *et al.*, 2019; Feroz *et al.*, 2022), está asociada a la ruptura de enlaces disulfuro de la lana, otros estudios (Fernández-d'Arlas, 2019) apuntan también a la descomposición de las queratinas.

En el pico entre 400 y 600C°, se liberó la masa restante en torno a un 25%, es decir tras ella solo quedan cenizas (aproximadamente 7%). Revisando otros estudios este segundo pico no se produce en muchos de ellos (Pawlak *et al.*, 2020) en los que la degradación es continua entre 300 y 500 °C donde se pierde el total de volátiles. En cambio, como ocurre en nuestro caso, la curva DTG muestra un segundo pico más elevado entre 450 y 480C°. Comparando nuestros datos con otros estudios de lana de oveja en los cuales atribuyen este pico a la pérdida de cadenas laterales a causa de la rotura del péptido de la lana (Ahmed and Qayoum, 2021). Otros estudios (Al-Amoudi and Osman, 2009) asocian dicho pico a la a la carbonización de la lana y a la oxidación del residuo carbonizado (Sun *et al.*, 2021b). Esta última fase en el caso de la pirolisis para diferentes residuos textiles se asocia a la formación del carbón pirolítico, a unos 430C° (Miranda *et al.*, 2007a).

Por otro lado, en comparación con otra fibra textil muy utilizada como es el algodón, se producen los tres picos de la misma manera (Abidi *et al.*, 2010), el primero siempre asociado a la pérdida de las moléculas de agua, una segunda que se produce entre 200 y 350C° asociada a la ruptura de hemicelulosa, proteínas y aminoácidos, al igual que en otro tipo de residuos textiles (Miranda *et al.*, 2007a). La última fase, que se produce entre 350 y 600 C°, se asocia a la descomposición de la celulosa y la lignina, aunque esta última se degrada en un amplio rango de temperaturas y se solapa con la degradación de otros componentes (Corradini *et al.*, 2009), por lo tanto, podemos afirmar que el comportamiento de pérdida de peso frente a la temperatura para este residuo es similar al de la lana.

Destaca además, que para el último pico, el propio de la degradación oxidativa, la lana de oveja experimenta el máximo valor de DTG (DTG_{max}), ~31%/min, y que este pico se adelanta considerablemente al obtenido por la lana de carnero en combustión; cuya

DTG_{max} tiene la mitad de valor (~15%/min). Este adelante es de gran interés ya que nos está indicando que se necesita una menor temperatura para lograr una liberación de prácticamente la totalidad del peso de la muestra. Llevado a escala industrial, se necesitarían calderas con menor gasto energético.

Resaltar también, el bajo contenido en cenizas (material no combustible ni aprovechable energéticamente), ~8%, que queda al final de los ensayos para sendas muestras en atmósfera oxidativa a los 1000°C. Valor que se contrapone con el obtenido por las mismas muestras para la pirólisis, donde se obtuvieron cenizas de en torno al 20%. Así se puede afirmar que la combustión es el proceso térmico que aprovecha un mayor porcentaje de la muestra valorizada.

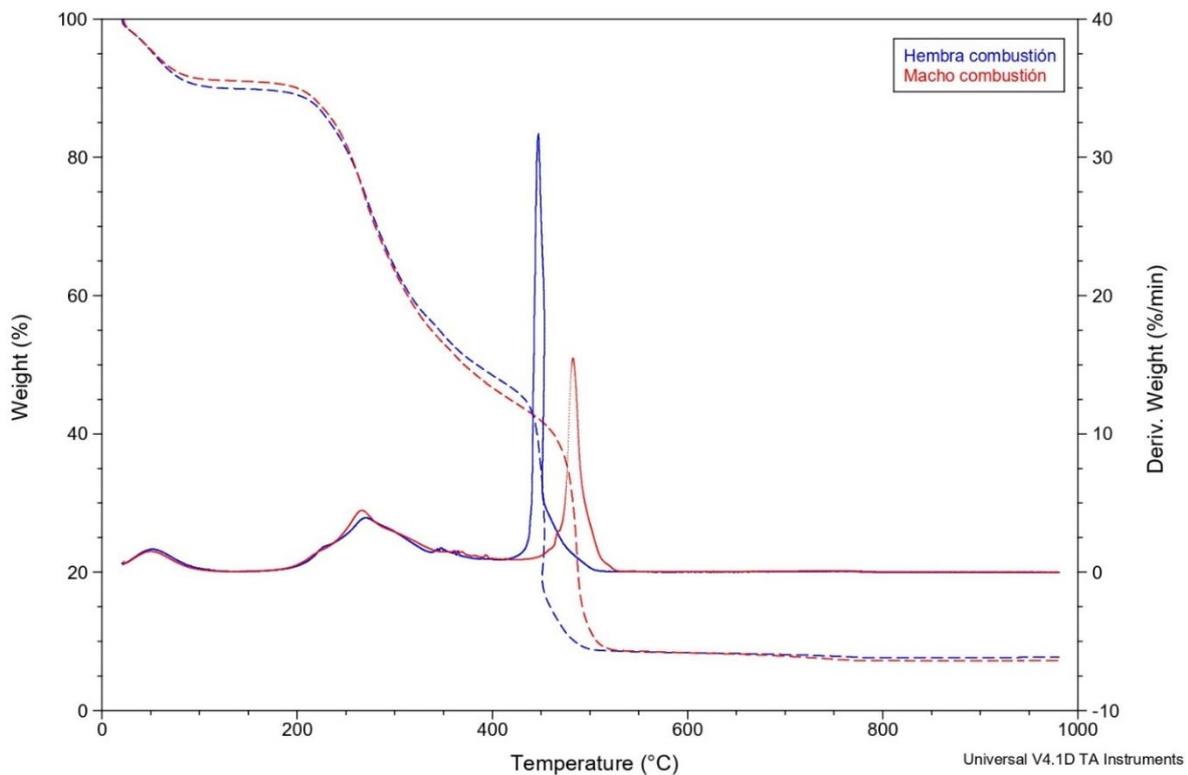


Figura 4.- Perfiles TG-DTG para la combustión de las muestras de lana de oveja y carnero.

3.2.2.- Pirólisis

En lo referente al proceso pirolítico, **Figura 5**, los perfiles aquí obtenidos fueron similares a los resultados de la literatura revisada para residuos textiles (Miranda *et al.*, 2007b). La descomposición inicial, principal y del char (residuo carbonizado final) fueron las tres etapas de la pirólisis para las muestras textiles. La temperatura, la velocidad y la pérdida de peso de cada etapa se pueden calcular utilizando la curva TGA. El primer pico se

corresponde, como en el caso de la combustión, con la pérdida de humedad. Debido a la esta liberación del agua, las fibras experimentan inicialmente algunos cambios físicos y una pequeña variación de peso cuando el rango de temperatura es inferior a 100°C. En este caso, la celulosa se daña más severamente en la región amorfa de los polímeros. Entre 150 y 580 °C tiene lugar la etapa de pirólisis. La pérdida de peso es rápida y significativa en este punto. Los componentes primarios de celulosa y hemicelulosa se desintegran durante este tiempo. Además, estos biopolímeros están vinculados a transformaciones adicionales que comienzan a los 415°C. Parte del char también es liberado en esta zona (Pulyalina *et al.*, 2020). En esta etapa se crean la mayoría de los productos de pirólisis (siendo la L-Glucosa uno de los principales productos, junto con todo tipo de gases combustibles). El último pico que vemos a 800°C carece de sentido en este proceso ya que muy rara vez el proceso pirolítico se lleva a esos extremos térmicos. Esta última etapa estaría asociada con la liberación de todos los componentes de la lana que no han podido descomponerse anteriormente por restricciones térmicas. Las reacciones de carbonización y deshidratación compiten con la producción de L-glucosa durante este proceso, siendo las dos últimas reacciones más pronunciadas. Como los productos de descomposición contienen una cantidad cada vez mayor de carbono, se producen residuos carbonizados (Zhu *et al.*, 2004).

Comparando los valores de la lana de oveja con residuos de la cadena de valor textil, como los lodos de teñido de textiles (TDS), los resultados aquí obtenidos denotaron valores DTG medios similares. Para TDS, los valores de DTG_{max} oscilaron entre 1,5%/min (Zhou *et al.*, 2021) y 3%/min (Peng *et al.*, 2015), mientras que este mismo parámetro estuvo entre 4-5 %/min para el segundo pico (el más representativo) de la lana. Nótese como para TDS hubo un residuo final cercano al 50%, mientras que el residuo final para la pirólisis estuvo en torno al 20% tanto para carnero como oveja (**Tabla 4**).

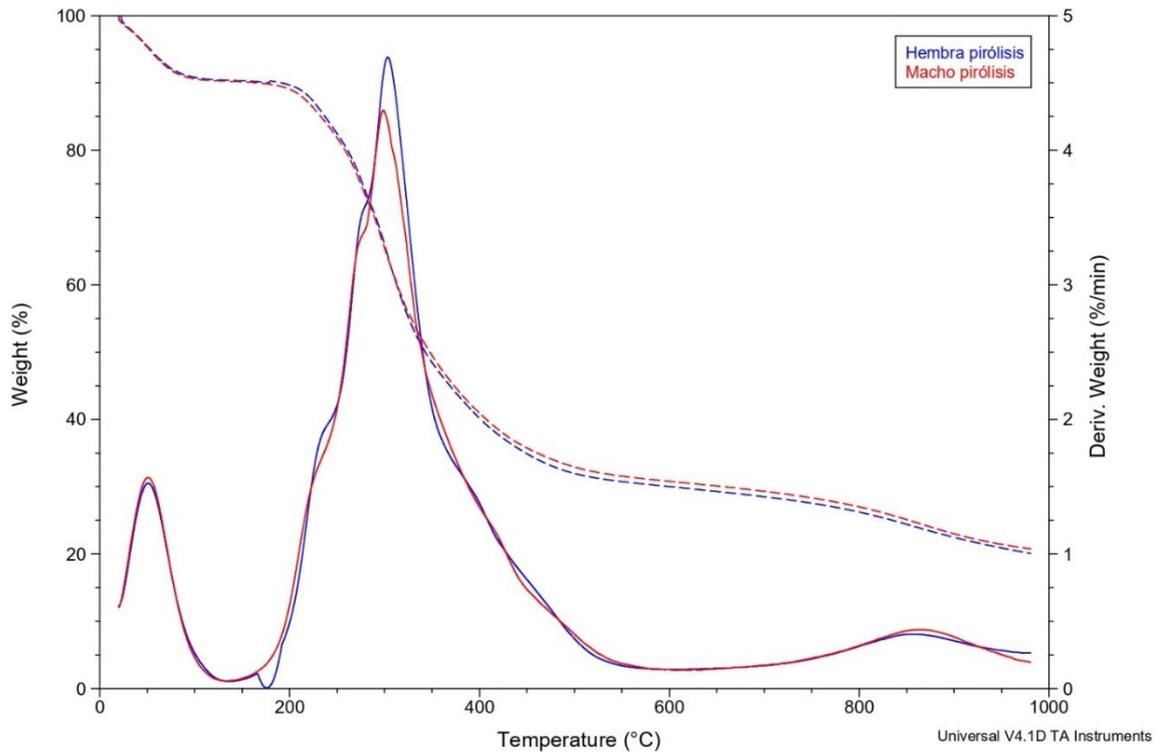


Figura 5.- Perfiles TG-DTG para la pirólisis de las muestras de lana de oveja y carnero.

3.2.3.- Comparativa parámetros característicos.

De los perfiles de las **Figuras 4-5** se puede extraer aún información más pormenorizada que nos proporcione una mayor información de las distintas etapas de pérdidas de peso para los dos procesos térmicos. Esta información se ha reunido en la **Tabla 4**. En dicha tabla se ha obviado la información asociada a la pérdida de peso asociada a la pérdida de humedad por ser irrelevante para el estudio de ambos procesos térmicos.

Tabla 4.-Parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de combustión DTG obtenidas para la lana

	COMBUSTIÓN				PIRÓLISIS	
	PICO 150-350°C		PICO 400-550°C		PICO 200-600°C	
	CARNERO	OVEJA	CARNERO	OVEJA	CARNERO	OVEJA
T₀(°C)	177	182	432	404	171	178
T_{final}(°C)	345	341	529	509	577	581
DTG_{max}(%/min)	4,467	3,930	15,420	31,660	4,220	4,690
TDTG_{max}(°C)	266	270	483	447	300	303
Masa residual(%)	53,39	52,28	8,65	8,44	31,00	30,27

Para la **combustión**, si nos fijamos en la DTG_{max} , se observa una gran diferencia entre el primer pico y el segundo, en el primero la pérdida de peso es mucho más lenta mientras que en la segunda fase la pérdida de peso es mucho más rápida y además existe una diferencia entre la lana de oveja y la de carnero. En la muestra de lana oveja la DTG_{max} es superior al 30%/min mientras que en la muestra de carnero presenta un valor de 15,85%/min. Al comparar estos valores con los de otros análisis termogravimétricos de lana, se comprueba la concordancia en la que el segundo pico no supera en ningún caso el valor de DTG_{max} 20%/min (Fernández-d’Arlas, 2019), al igual que nuestra muestra de carnero pero inferior al de la oveja. En cambio, los residuos textiles generales de fibras tanto naturales como artificiales superan estos valores, llegando incluso a superar una DTG_{max} de 80%/min (Miranda *et al.*, 2007a).

3.3.- Índices característicos.

La **Tabla 5** reúne los valores de los índices para ambos procesos térmicos.

Tabla 5 – Índices característicos para las muestras de lana de oveja y carnero.

	COMBUSTIÓN			PIRÓLISIS		
	S (% ² /(min ² ·°C ³))	Hf (°C)	R _w (%/(min·°C ²))	S (% ² /(min ² ·°C ³))	Hf (°C)	D (% ³ /min ² ·°C ³)
Carnero	4.11E-07	0.887	5.56E+03	1.78E-07	1.370	1.73E-05
Oveja	1.27E-06	0.536	1.33E+04	1.92E-07	1.349	1.92E-05

Índice en combustión. Al contrario de lo que va a suceder en el caso de los índices pirolíticos (donde prácticamente no van a existir diferencias entre muestras), para el caso de la combustión difieren sustancialmente de trabajar con lana de oveja o carnero. Esta diferencia ya se apreciaba en la disparidad de los perfiles TG-DTG para combustión (**Figura 4**). Se obtuvieron mayores valores para el índice S y R_w para la lana de oveja. Esto quiere decir que la lana de oveja además de tener mejores propiedades como combustible (simulando una combustión) tendrá a su vez, una mayor estabilidad térmica. Sumado lo anterior a menores valores de Hf, asociados a mejor conversión e intensidad en el proceso térmico; el empleo de estos índices aconseja, en caso de realizarse un proceso de combustión, el empleo de lana de oveja en detrimento de lana de carnero.

Índices pirolíticos. Realizados los índices característicos para la pirólisis, se dedujo una homogeneidad en los índices para ambos géneros. Homogeneidad que ya se apreciaba en los perfiles térmicos de la pirólisis (**Figura 5**). Con valores similares del índice P ($1.92E-07$ vs $1.78E-07$ para oveja y carnero respectivamente), índice Hf (1.349 vs 1.370) y del índice D ($1.92E-05$ vs $1.73E-05$), podemos afirmar que ambas muestras tienen el mismo comportamiento como combustible, así como una idéntica descomposición activa e intensa del material para la pirólisis.

4.-CONCLUSIONES

La gran cantidad de lana que hoy en día acaba como residuo debido al bajo beneficio que supone para los ganaderos y al desmesurado uso de textiles sintéticos, más rentables para el funcionamiento de la moda rápida, nos hace pensar que la lana puede ser un buen combustible para utilizar en tratamientos térmicos y producir energía de una manera 100% sostenible tan importante en el mundo moderno.

En cuanto a sus propiedades, tanto la lana de carnero como de oveja podría ser utilizada como combustible para fines de valorización energética, analizados los datos obtenidos en los análisis inmediato y elemental se comprueba que los resultados presentan una gran similitud con muchos otros combustibles que hoy en día ya se están utilizando con el mismo fin. Destaca el bajo contenido en cenizas que deja la lana, aspecto positivo puesto que no se genera apenas un segundo residuo como ocurre con otros combustibles, y por otro lado destaca el poder calorífico, que para ambos géneros se encuentra en rangos más altos que los valores obtenidos para otros combustibles de biomasa.

El comportamiento de la lana frente a tratamientos térmicos, estudiado mediante el análisis termogravimétrico, denotó dos principales etapas de pérdida de peso, asociadas a la desvolatilización e ignición, que siguen el mismo patrón para la lana del carnero y de la oveja. Una primera que se corresponde con la pérdida de los primeros volátiles asociados a la degradación de proteínas y la ruptura de la estructura de la lana, en esta fase se pierde aproximadamente el 50% del peso de la muestra y se produce a una temperatura entre 150°C y 350°C y una segunda entre 400°C y 550°C en la que se destruye la celulosa y la lignina y se produce la rotura del péptido de la lana, tras estas etapas solo quedaban cenizas. En cuanto a la DTG_{max} fue alcanzada por la lana de oveja en el segundo pico de la combustión con un valor de pérdida de peso de $31,68\%/ \text{min}$, este valor duplica al alcanzado por la lana de carnero.

Los valores obtenidos para los diferentes índices corroboran la información que dedujimos de los análisis, es decir, que la lana de oveja presenta mejores propiedades como combustible así como una mayor estabilidad térmica en cuanto a combustión. Sin embargo, para la pirólisis podemos afirmar que ambas muestras tienen el mismo comportamiento como combustible y que es indiferente el uso de lana de oveja o de carnero.

Con relación a lo anterior dedujimos que para un proceso de combustión la lana de oveja sería el mejor combustible para obtener buenos resultados, mientras que el carnero no es un mal combustible pero no daría los mismos resultados en cuanto a valorización energética. Por otro lado, para una caldera de pirolisis la elección de uno u otro combustible es indiferente puesto que ambos presentan un comportamiento prácticamente igual frente a este proceso.

5.-RELACIÓN DE FIGURAS Y TABLAS.

Figura 1.- Esquema de los procesos térmicos y productos resultantes de los mismos. **Página 4**

Figura 2.- Muestra de lana de oveja sin el proceso de molienda. **Página 7**

Figura 3.- Molino de bolas Retsch modelo MM200 (izquierda) y recipientes asociados (derecha) –
Fuente: Catálogo general Restch “Trituración, Molinos mezcladores” 2022. **Página 8**

Figura 4.- Perfiles TG-DTG para la combustión de las muestras de lana oveja y carnero. **Página 18**

Figura 5.- Perfiles TG-DTG para la pirólisis de las muestras de lana oveja y carnero. **Página 20**

Tabla I.- Variación condiciones de trabajo para el molino de bolas. **Página 10**

Tabla 2.- Tabla sobre el análisis elemental y su importancia en los tratamientos químicos. **Página 10**

Tabla 3.- Análisis elemental, inmediato y poder calorífico para las muestras de lana de carnero y oveja.
*Valores en base seca salvo humedad. **Página 14**

Tabla 4.-Parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de combustión DTG obtenidas para la lana. **Página 20**

Tabla 5.- Índices característicos para las muestras de lana de oveja y carnero. **Página 21**

6.-BIBLIOGRAFÍA

- Abidi, N., Cabrales, L. and Hequet, E. (2010) "Thermogravimetric analysis of developing cotton fibers", *Thermochimica Acta*, 498(1–2), pp. 27–32. doi:10.1016/j.tca.2009.09.007.
- Ahmed, A. and Qayoum, A. (2021) "Investigation on the thermal degradation, moisture absorption characteristics and antibacterial behavior of natural insulation materials", *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 10(1). doi:10.1007/s40243-021-00188-8.
- Ahmed, A., Qayoum, A. and Mir, F. Q. (2019) "Investigation of the thermal behavior of the natural insulation materials for low temperature regions", *Journal of Building Engineering*. Elsevier Ltd, 26. doi:10.1016/j.jobbe.2019.100849.
- Al-Amoudi, E. S. and Osman, E. M. (2009) "Optimization of Dyeing Performance of an Eco Friendly Natural Dye “Vervain Barks” applied to Silk Fabrics at Different pH Values", *Research Journal of Textile and Apparel*. Emerald Group Publishing Ltd., 13(1), pp. 34–45. doi:10.1108/RJTA-13-01-2009-B004.
- Al-Zareer, M., Dincer, I. and Rosen, M. A. (2020) "Production of hydrogen-rich syngas from novel processes for gasification of petroleum cokes and coals", *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 45(20), pp. 11577–11592. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.10.108.
- Cai, W., Luo, Z., Zhou, J. and Wang, Q. (2021) "A review on the selection of raw materials and reactors for biomass fast pyrolysis in China", *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.fuproc.2021.106919.
- Castells, X. E. and García, E. V (2012) *La pirolisis: Tratamiento y valorización energética de residuos*. Editorial Díaz de Santos, S.A.
- CATÁLOGO GENERAL Trituración | Tamizado | Asistencia (2020). Available at: www.retsch.es.
- Chang, S. H. (2018) "Bio-oil derived from palm empty fruit bunches: Fast pyrolysis, liquefaction and future prospects", *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Ltd, pp. 263–276. doi:10.1016/j.biombioe.2018.09.033.
- Corradini, E. , Teixeira, E. M. , and Paladín, P. D. et al. . (2009) "Thermal stability and degradation kinetic study of white and colored cotton fibers by thermogravimetric analysis."
- Das, P., V.P., C., Mathimani, T. and Pugazhendhi, A. (2021) "Recent advances in thermochemical methods for the conversion of algal biomass to energy", *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144608.
- Dashti, A., Noushabadi, A. S., Raji, M., Razmi, A., Ceylan, S. and Mohammadi, A. H. (2019) "Estimation of biomass higher heating value (HHV) based on the proximate analysis: Smart modeling and correlation", *Fuel*. Elsevier Ltd, 257. doi:10.1016/j.fuel.2019.115931.

- Demirbas, A. (2004) "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, pp. 219–230. doi:10.1016/j.pecs.2003.10.004.
- Du, S.-W., Chen, W.-H. and Lucas, J. (2007) "Performances of pulverized coal injection in blowpipe and tuyere at various operational conditions", *Energy Conversion and Management*. Pergamon, 48(7), pp. 2069–2076. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2007.01.013.
- Du, S.-W., Chen, W.-H. and Lucas, J. A. (2014) "Pretreatment of biomass by torrefaction and carbonization for coal blend used in pulverized coal injection", *Bioresource Technology*. Elsevier, 161, pp. 333–339. doi:10.1016/J.BIORTECH.2014.03.090.
- Du, Y., Ju, T., Meng, Y., Lan, T., Han, S. and Jiang, J. (2021) "A review on municipal solid waste pyrolysis of different composition for gas production", *Fuel Processing Technology*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.fuproc.2021.107026.
- Fernández-d'Arlas, B. (2019) "Tough and Functional Cross-linked Bioplastics from Sheep Wool Keratin", *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, 9(1). doi:10.1038/s41598-019-51393-5.
- Feroz, S., Muhammad, N., Dias, G. and Alsaiari, M. A. (2022) "Extraction of keratin from sheep wool fibres using aqueous ionic liquids assisted probe sonication technology", *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 350. doi:10.1016/j.molliq.2022.118595.
- Gao, Z. Y., Fang, L. J., Zhou, J. and Yan, W. P. (2002) "Research on the combustion performance of blended coal in thermal-balance", *Power Eng.*, 22, pp. 1764–1767.
- Glushkov, D. O., Nyashina, G. S., Anand, R. and Strizhak, P. A. (2021) "Composition of gas produced from the direct combustion and pyrolysis of biomass", *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 156, pp. 43–56. doi:10.1016/j.psep.2021.09.039.
- Güleç, F., Williams, O., Kostas, E. T., Samson, A. and Lester, E. (2022) "A comprehensive comparative study on the energy application of chars produced from different biomass feedstocks via hydrothermal conversion, pyrolysis, and torrefaction", *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 270. doi:10.1016/j.enconman.2022.116260.
- Hernández, C. E. and Carpio, N. (2019) "Introducción a los tipos de muestreo", *ALERTA Revista Científica del Instituto Nacional de Salud*. Latin America Journals Online, 2(1), pp. 75–79. doi:10.5377/alerta.v2i1.7535.
- Ikram, M. (2022) "Transition toward green economy: Technological Innovation's role in the fashion industry", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. Elsevier B.V. doi:10.1016/j.cogsc.2022.100657.
- Ismail, T. M., Ramos, A., Monteiro, E., El-Salam, M. A. and Rouboa, A. (2020) "Parametric studies in the gasification agent and fluidization velocity during oxygen-enriched gasification of biomass in a pilot-scale fluidized bed: Experimental and numerical assessment", *Renewable Energy*. Pergamon, 147, pp. 2429–2439. doi:10.1016/J.RENENE.2019.10.029.

- Jacometti, V. (2019) "Circular Economy and Waste in the Fashion Industry", *Laws*. MDPI AG, 8(4), p. 27. doi:10.3390/laws8040027.
- Jiang, T. L., Chen, W. S., Tsai, M. J. and Chiu, H. H. (1995) "A numerical investigation of multiple flame configurations in convective droplet gasification", *Combustion and Flame*. Elsevier, 103(3), pp. 221–238. doi:10.1016/0010-2180(95)92244-2.
- Kaynak, E., Üreyen, M., Torsun, M. and Koparal, A. (2018) "Investigation of thermal degradation of Wool/PA blends by TGA and MCC", in *8th International Istanbul Conference on Evolution Technical Textile (ETT2018)*. İstanbul, Türkiye, pp. 333–338. Available at: https://www.researchgate.net/publication/327387828_Investigation_of_thermal_degradation_of_WoolPA_blends_by_TGA_and_MCC.
- Kim, G. M., Lee, D. G. and Jeon, C. H. (2019) "Fundamental Characteristics and Kinetic Analysis of Lignocellulosic Woody and Herbaceous Biomass Fuels", *Energies 2019, Vol. 12, Page 1008*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 12(6), p. 1008. doi:10.3390/EN12061008.
- Kropotova, S. S., Kuznetsov, G. v. and Strizhak, P. A. (2022) "Identifying products of pyrolysis and combustion of materials at incipient stages of fires", *Fire Safety Journal*. Elsevier Ltd, 132. doi:10.1016/j.firesaf.2022.103643.
- Kumar, L., Kamil, I., Ahmad, M., Naqvi, S. A., Deitch, M. J., Amjad, A. Q., Kumar, A., Basheer, S., Arshad, M. and Sassanelli, C. (2022) "In-house resource efficiency improvements supplementing the end of pipe treatments in textile SMEs under a circular economy fashion", *Frontiers in Environmental Science*. Frontiers Media SA, 10. doi:10.3389/fenvs.2022.1002319.
- Kwon, D., Yi, S., Jung, S. and Kwon, E. E. (2021) "Valorization of synthetic textile waste using CO₂ as a raw material in the catalytic pyrolysis process", *Environmental Pollution*. Elsevier Ltd, 268. doi:10.1016/j.envpol.2020.115916.
- Lee, D., Nam, H., Won Seo, M., Hoon Lee, S., Tokmurzin, D., Wang, S. and Park, Y. K. (2022) "Recent progress in the catalytic thermochemical conversion process of biomass for biofuels", *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 447. doi:10.1016/j.cej.2022.137501.
- Li, X., Ma, B., Xu, L., Hu, Z. and Wang, X. (2006) "Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres", *Thermochimica Acta*. Elsevier, 441(1), pp. 79–83. doi:10.1016/J.TCA.2005.11.044.
- Lin, Yan, Liao, Y., Yu, Z., Fang, S., Lin, Yousheng, Fan, Y., Peng, X. and Ma, X. (2016) "Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis", *Energy Conversion and Management*. Pergamon, 118, pp. 345–352. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2016.04.004.
- Liu, X., Chen, M. and Yu, D. (2013) "Oxygen enriched co-combustion characteristics of herbaceous biomass and bituminous coal", *Thermochimica Acta*. Elsevier, 569, pp. 17–24. doi:10.1016/J.TCA.2013.06.037.

- Mansor, A. M., Lim, J. S., Ani, F. N., Hashim, H. and Ho, W. S. (2018) "Ultimate and proximate analysis of Malaysia pineapple biomass from MD2 cultivar for biofuel application", *Chemical Engineering Transactions*. Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 63, pp. 127–132. doi:10.3303/CET1863022.
- Marchelli, F., Rovero, G., Curti, M., Arato, E., Bosio, B. and Moliner, C. (2021) "An integrated approach to convert lignocellulosic and wool residues into balanced fertilisers", *Energies*. MDPI AG. doi:10.3390/en14020497.
- Míguez, J. L., Porteiro, J., Behrendt, F., Blanco, D., Patiño, D. and Dieguez-Alonso, A. (2021) "Review of the use of additives to mitigate operational problems associated with the combustion of biomass with high content in ash-forming species", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon, 141, p. 110502. doi:10.1016/J.RSER.2020.110502.
- Miranda, R., Sosa-Blanco, C., Bustos-Martínez, D. and Vasile, C. (2007a) "Pyrolysis of textile wastes", in *100th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association 2007, ACE 2007*. Air and Waste Management Association, pp. 1780–1794. doi:10.1016/j.jaap.2007.03.008.
- Miranda, R., Sosa-Blanco, C., Bustos-Martínez, D. and Vasile, C. (2007b) "Pyrolysis of textile wastes: I. Kinetics and yields", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier, 80(2), pp. 489–495. doi:10.1016/J.JAAP.2007.03.008.
- Navone, L., Moffitt, K., Hansen, K. A., Blinco, J., Payne, A. and Speight, R. (2020) "Closing the textile loop: Enzymatic fibre separation and recycling of wool/polyester fabric blends", *Waste Management*. Elsevier Ltd, 102, pp. 149–160. doi:10.1016/j.wasman.2019.10.026.
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L. and Gómez-Barea, A. (2011) "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products", *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, pp. 611–630. doi:10.1016/j.pecs.2011.01.001.
- Nie, Q., Sun, S. and Li, Z. (2001) "Thermogravimetric analysis on the combustion characteristics of brown coal blends", *Journal of Combustion Science and Technology*, 7(1), pp. 72–76.
- Niu, S. L., Lu, C. M., Han, K. H. and Zhao, J. L. (2009a) "Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(1), p. 267. doi:10.1007/s10973-009-0133-1.
- Niu, S. L., Lu, C. M., Han, K. H. and Zhao, J. L. (2009b) "Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetic parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(1), p. 267. doi:10.1007/s10973-009-0133-1.
- Ozgen, S., Cernuschi, S. and Caserini, S. (2021) "An overview of nitrogen oxides emissions from biomass combustion for domestic heat production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 135. doi:10.1016/j.rser.2020.110113.

- Paniagua Bermejo, S., Prado-Guerra, A., García Pérez, A. I. and Calvo Prieto, L. F. (2020) "Study of quinoa plant residues as a way to produce energy through thermogravimetric analysis and indexes estimation", *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 146, pp. 2224–2233. doi:10.1016/j.renene.2019.08.056.
- Paniagua, S., Escudero, L., Coimbra, R. N., Escapa, C., Otero, M. and Calvo, L. F. (2018) "Effect of Applying Organic Amendments on the Pyrolytic Behavior of a Poplar Energy Crop", *Waste and Biomass Valorization*. Springer Netherlands, 9(8), pp. 1435–1449. doi:10.1007/s12649-017-9885-1.
- Pawlak, F., Aldas, M., Parres, F., López-Martínez, J. and Arrieta, M. P. (2020) "Silane-functionalized sheep wool fibers from dairy industry waste for the development of plasticized pla composites with maleinized linseed oil for injection-molded parts", *Polymers*. MDPI AG, 12(11), pp. 1–22. doi:10.3390/polym12112523.
- Peng, X., Ma, X., Lin, Y., Guo, Z., Hu, S., Ning, X., Cao, Y. and Zhang, Y. (2015) "Copolyrolysis between microalgae and textile dyeing sludge by TG–FTIR: Kinetics and products", *Energy Conversion and Management*. Pergamon, 100, pp. 391–402. doi:10.1016/J.ENCONMAN.2015.05.025.
- Pérez, A., Ruiz, B., Fuente, E., Calvo, L. F. and Paniagua, S. (2021) "Pyrolysis technology for Cortaderia selloana invasive species. Prospects in the biomass energy sector", *Renewable Energy*. Elsevier Ltd, 169, pp. 178–190. doi:10.1016/j.renene.2021.01.015.
- Pulyalina, A., Faykov, I., Nesterova, V., Goikhman, M., Podeshvo, I., Loretsyan, N., Novikov, A., Gofman, I., Toikka, A. and Polotskaya, G. (2020) "Novel Polyester Amide Membranes Containing Biquinoline Units and Complex with Cu(I): Synthesis, Characterization, and Approbation for n-Heptane Isolation from Organic Mixtures", *Polymers 2020, Vol. 12, Page 645*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 12(3), p. 645. doi:10.3390/POLYM12030645.
- Riaza, J., Mason, P., Jones, J. M., Gibbins, J. and Chalmers, H. (2019) "High temperature volatile yield and nitrogen partitioning during pyrolysis of coal and biomass fuels", *Fuel*. Elsevier Ltd, 248, pp. 215–220. doi:10.1016/j.fuel.2019.03.075.
- Salem Allafi, F. A., Hossain, M. S., Ab Kadir, M. O., Hakim Shaah, M. A., Lalung, J. and Ahmad, M. I. (2021) "Waterless processing of sheep wool fiber in textile industry with supercritical CO₂: Potential and challenges", *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.jclepro.2020.124819.
- Senthilkannan Muthu Editor, S. (no date) *Textile Science and Clothing Technology Fast Fashion, Fashion Brands and Sustainable Consumption*. Available at: <http://www.springer.com/series/13111>.
- Stenton, M., Kapsali, V., Blackburn, R. S. and Houghton, J. A. (2021) "From clothing rations to fast fashion: Utilising regenerated protein fibres to alleviate pressures on mass production", *Energies*. MDPI. doi:10.3390/en14185654.
- Sun, X., Zhu, Z., Zaman, F., Huang, Y. and Guan, Y. (2021a) "Detection and kinetic simulation of animal hair/wool wastes pyrolysis toward high-efficiency and sustainable

- management", *Waste Management*. Elsevier Ltd, 131, pp. 305–312. doi:10.1016/j.wasman.2021.06.018.
- Sun, X., Zhu, Z., Zaman, F., Huang, Y. and Guan, Y. (2021b) "Detection and kinetic simulation of animal hair/wool wastes pyrolysis toward high-efficiency and sustainable management", *Waste Management*. Elsevier Ltd, 131, pp. 305–312. doi:10.1016/j.wasman.2021.06.018.
- Sun, Zhao, Chen, Z., Toan, S. and Sun, Zhiqiang (2020) "Chemical looping deoxygenated gasification: An implication for efficient biomass utilization with high-quality syngas modulation and CO₂ reduction", *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd, 215. doi:10.1016/j.enconman.2020.112913.
- Uzi, A., Shen, Y., Kawi, S., Levy, A. and Wang, C. H. (2019) "Permittivity and chemical characterization of woody biomass during pyrolysis and gasification", *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 355, pp. 255–268. doi:10.1016/j.cej.2018.08.123.
- Wang, Q., Wang, Y., Jia, C. and Wu, D. (2012) "Study on combustion characteristics of three Indonesia oil sands", in *Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao(Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering)*. Chinese Society for Electrical Engineering, pp. 23–30.
- Yang, Y. Bin, Newman, R., Sharifi, V., Swithenbank, J. and Ariss, J. (2007) "Mathematical modelling of straw combustion in a 38 MWe power plant furnace and effect of operating conditions", *Fuel*. Elsevier, 86(1–2), pp. 129–142. doi:10.1016/J.FUEL.2006.06.023.
- Zhang, H., Ju, S., Jin, X., Yuan, Y., Wu, Y., Nadda, A. K., Pugazhendhi, A., Cai, L. and Xia, C. (2022) "A review of sensor applications towards precise control of pyrolysis of solid waste and biomasses", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 169. doi:10.1016/j.rser.2022.112915.
- Zhang, J., Qian, X. and Feng, J. (2020) "Review of carbon footprint assessment in textile industry", *Ecofeminism and Climate Change*. Zibeline International Publishing, 1(1), pp. 51–56. doi:10.1108/efcc-03-2020-0006.
- Zhou, C., Zhang, Y., Liu, Y., Deng, Z., Li, X., Wang, L., Dai, J., Song, Y., Jiang, Z., Qu, J. and Siyal, A. A. (2021) "Co-pyrolysis of textile dyeing sludge and red wood waste in a continuously operated auger reactor under microwave irradiation", *Energy*. Pergamon, 218, p. 119398. doi:10.1016/J.ENERGY.2020.119398.
- Zhu, P., Sui, S., Wang, B., Sun, K. and Sun, G. (2004) "A study of pyrolysis and pyrolysis products of flame-retardant cotton fabrics by DSC, TGA, and PY–GC–MS", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier, 71(2), pp. 645–655. doi:10.1016/J.JAAP.2003.09.005.