



Universidad de León



Escuela Superior y Técnica
de Ingenieros de Minas

GRADO EN INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

TRABAJO FIN DE GRADO

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE PIRÓLISIS DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (PODA DE VID).

León, Julio de 2016

Autor: Sergio Suárez Sánchez

Tutor: Marta Elena Sánchez Morán

Cotutor: José Guillermo Rosas Mayoral

El presente proyecto ha sido realizado por D. Sergio Suárez Sánchez, alumno de la Escuela Superior y Técnica de Ingenieros de Minas de la Universidad de León para la obtención del título de Grado en Ingeniería de la Energía.

La cotutoría de este proyecto ha sido llevada a cabo por Dña. Marta Elena Sánchez Morán, profesora del Grado en Ingeniería de la Energía y D. José Guillermo Rosas Mayoral, investigador del grupo de Ingeniería Química y Ambiental – Bioprocesos de la Universidad de León.

Visto Bueno

Fdo.: D. Sergio Suárez Sánchez
El autor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: Dña. Marta Elena Sánchez Morán
El Tutor del Trabajo Fin de Grado

Fdo.: D. José Guillermo Rosas Mayoral
El Cotutor del Trabajo Fin de Grado

RESUMEN

Durante las últimas décadas el interés por las energías renovables y el medio ambiente ha crecido enormemente, desarrollándose un esfuerzo notable en el campo de la eficiencia energética, la creación de procesos sostenibles y la reducción de la huella de carbono.

Es de interés, por tanto, el aprovechamiento energético de la biomasa de forma económica y eficiente, y se vuelve necesario su estudio y análisis.

En este trabajo, se realizó una comparativa mediante métodos termogravimétricos a dos muestras de biomasa provenientes de madera de vid. Una de las muestras se sometió a un proceso de lixiviación para la eliminación de sales, mientras que la otra no.

El objetivo principal fue determinar las principales diferencias observables mediante los consecuentes cálculos de los tripletes cinéticos, buscando si existe compensación por la aplicación del pretratamiento o no.

Como objetivo secundario al estudio, se propone un método para la obtención de las energías de activación y el cálculo del orden de reacción para materiales heterogéneos, debido a los fallos y malinterpretaciones encontrados en la literatura.

Como resultado se obtienen los componentes principales relativos entre ambas muestras, encontrándose un componente presente únicamente en la biomasa sucia, así como sus parámetros cinéticos que son comprobados mediante la simulación de los mismos.

Finalmente, se concluye que el pretratamiento del material no es beneficioso, ya que elimina contenido de lignina aprovechable y reduce por tanto el rendimiento de producción de biochar, tampoco existe a nivel teórico variación en el comportamiento cinético ni en el cálculo de sus parámetros cinéticos, y dentro de un reactor de pirólisis el material sin pretratamiento (lixiviado) se puede utilizar correctamente siempre y cuando se controle la temperatura y el tiempo residencia del material, evitándose la descomposición indeseable de las cenizas.

ABSTRACT

During the last decades, Interest in Renewable Energy and the Environment has grown tremendously, developed remarkable Effort in the Field of Energy Efficiency, Sustainable Process Creation and Reducing carbon footprint.

Therefore the use of biomass energy efficiently has become necessary.

In this paper, a comparison was performed by thermogravimetric methods to two samples of biomass from vine wood. One sample was subjected to a leaching process for removing salts, while the other was not.

The main objective was to determine the main observable differences through consistent calculations of the kinetic triplets, looking if there is compensation for the application of pretreatment or not.

As a secondary objective of the study, a method for obtaining the activation energies and order reaction in heterogeneous materials due to faults and misinterpretations found in the literature is proposed.

As outcomes, the relative components are obtained between the two samples, finding a component present only in dirty biomass and its kinetic parameters they were checked by a simulation of the experimental data.

Finally, it is concluded that the leaching pretreatment is not beneficial because it removes content of usable lignin and thus reduce the yield of charcoal, also, no significant variation in the kinetic behavior or the calculation of its parameters kinetics were found, and within a pyrolysis reactor the material without pretreating would be charred correctly if temperature and residence time of the material are carefully controlled, avoiding the undesirable decomposition of the ashes.

ÍNDICE

Contenido

RESUMEN	3
ABSTRACT.....	4
ÍNDICE	I
ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
1 Introducción.....	1
1.1 Gestión de los residuos de viñedos mediante producción de biochar.....	2
1.2 Gestión propuesta.....	2
2 Antecedentes	3
2.1 Pirolisis	3
2.2 Tipos generales de pirolisis.	3
2.3 Biomasa lignocelulósica	4
2.4 Estudios cinéticos.....	5
3 Objetivos.....	6
3.1 Objetivo principal.....	6
3.2 Objetivo secundario	6
4 Metodología.....	7
4.1 Preparación de la muestra y material empleado.....	8
4.1.1 Material empleado	8
4.2 Fracciones.....	10
4.3 Lixiviación	12
4.4 Preparación para la termobalanza.....	13
4.5 Ensayos de laboratorio.....	14
4.5.1 Ensayos de caracterización de los materiales	14
4.5.2 Ensayos en termobalanza	15
4.6 Métodos cinéticos empleados	16
4.6.1 Cinética	16
4.6.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa	17
4.6.3 Método Friedman	18

4.6.4	Método Kissinger-Akahira-Sunsose (KAS)	18
4.7	Deconvolución. Función Fraser-Suzuki y modelos DAEM.....	18
4.8	Integración y modelo Avrami	20
4.9	Metodología propuesta	22
4.9.1	Aplicabilidad de los métodos isoconversionales	23
4.9.2	Método de discriminación y plano complejo	24
5	Resultados.....	32
5.1	Análisis inmediato	32
5.2	Curvas TG y DTG	33
5.3	Cálculo de los parámetros cinéticos. Reacción de una sola etapa	38
5.3.1	Desfase. Variación de $\alpha(T)$	43
5.4	Observaciones procesos de una sola etapa	45
5.5	Deconvolución.....	46
5.6	Cálculo de los nuevos tripletes cinéticos. Reacción multi-etapa.....	48
5.7	Cálculo mediante función Fraser-Suzuki.....	48
5.8	Metodología propuesta	53
5.9	Simulación	55
5.9.1	Humedad.....	55
5.9.2	Hemicelulosa.....	57
5.9.3	Lignina	58
5.9.4	Celulosa.....	59
5.9.5	Cenizas	60
6	Conclusiones finales.....	62
7	Anexos.....	63
7.1	Parámetros h,s,p w,Fraser-Suzuki.....	63
7.2	Funciones deconvolución.....	66
7.2.1	Lignina y Hemicelulosa	66
7.2.2	Humedad.....	66
7.2.3	Celulosa.....	67
7.2.4	Cenizas	67
7.3	Funciones simulación	68
7.3.1	Humedad.....	68
7.3.2	Hemicelulosa.....	69
7.3.3	Lignina	70

7.3.4	Celulosa.....	71
7.3.5	Cenizas	71
	Lista de referencias	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-Muestra madre, madera de vid.....	1
Figura 2.1-Componentes generados tras la pirolisis de biomasa.....	3
Figura 4.1-Metodología utilizada para cada fase del trabajo.....	7
Figura 4.2-Molino de cuchillas.....	8
Figura 4.3-Molino de bolas.....	8
Figura 4.4-Balanza de precisión.....	9
Figura 4.5-Agua destilada a 80°C y agitación constante.....	9
Figura 4.6-Distintas fracciones de la biomasa, clasificadas por granulometría.....	10
Figura 4.7-Eliminación de piedras.....	11
Figura 4.8-Fracciones tras el molino manual.....	12
Figura 4.9-Biomasa lavada con agua destilada a 80 °C durante 1 h.....	13
Figura 4.10-material con un tamaño de partícula <0.2mm tras el molino de bolas.....	14
Figura 4.11-Termobalanza SDT Q600.....	15
Figura 4.12-Ejemplo simulación de la descomposición de la lignina mediante el modelo Avrami.....	21
Figura 4.13- Representación $d\alpha/dt$ vs α para ambas biomásas, a 10°C/min de rampa de calentamiento.....	25
Figura 4.14- función $\alpha(t)$ para $n=0.78$	26
Figura 4.15- función $\alpha(t)$ para $n=0.78$ tras un tiempo posterior.....	27
Figura 4.16--función $\alpha(t)$ para $n=0.749$	27
Figura 4.17- función $\alpha(t)$ para $n=0.758$ en el plano complejo.....	28
Figura 4.18-Parte real dela función $\alpha(t)$ para $n=0.758$	28
Figura 4.19- Parte real dela función $\alpha(t)$ para $n=0.749$	29
Figura 4.20-. Parte real dela función $\alpha(t)$ para $n=0.78$	29
Figura 4.21- función $\alpha(t)$ para $n=1.045$ en el plano complejo.....	30
Figura 4.22- Parte real dela función $\alpha(t)$ para $n=1.045$	30
Figura 5.1- Comprobación de la humedad mediante analizador.....	32
Figura 5.2- Curva TG para la biomasa limpia. Todas las rampas de calentamiento.....	33
Figura 5.3- Curva DTG para la biomasa limpia. Todas las rampas de calentamiento.....	34
Figura 5.4- comparativa TG para las rampas de calentamiento 5 y 50 °C/min.....	35
Figura 5.5- comparativa TG para todas las rampas de calentamiento.....	35
Figura 5.6-Curvas DTG para 10 y 25 °C/min.....	36

Figura 5.7- Comparativa curvas DTG para las rampas de calentamiento 10 y 25 ° C/min .	36
Figura 5.8- Representación gráfica método Flynn-Wall-Ozawa, para la biomasa sucia.	39
Figura 5.9- Representación gráfica método Flynn-Wall-Ozawa, para la biomasa limpia. ...	39
Figura 5.10- Ea obtenida junto con su coeficiente de determinación mediante todos los métodos cinéticos. Biomasa limpia	40
Figura 5.11- Ea obtenida junto con su coeficiente de determinación mediante todos los métodos cinéticos. Biomasa sucia	40
Figura 5.12- Comparativa de Ea y lnA para ambas biombras mediante el método FWO ...	42
Figura 5.13- Ilustración de la causa del desfase entre dos biombras.....	43
Figura 5.14- Comparativa de la función α (T) para ambas biombras, rampa de calentamiento 10° C/min.....	44
Figura 5.15- Deconvolución DTG biomasa limpia a 10 °C/min	46
Figura 5.16- Integración función Fraser –Suzuki para la humedad contenida en la biomasa limpia	47
Figura 5.17- Integración función Fraser –Suzuki para la lignina biomasa limpia	47
Figura 5.18- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de Hemicelulosa ambas biombras	49
Figura 5.19- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de Lignina ambas biombras.....	49
Figura 5.20- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de celulosa ambas biombras	50
Figura 5.21- Fraser Suzuki. Descomposición celulosa ambas biombras. 10°C/min	51
Figura 5.22- Integración Fraser Suzuki. Porcentaje de cenizas, todas las rampas de calentamiento	51
Figura 5.23--Representación $d\alpha/dt$ vs α para ambas biombras, a varias rampas de calentamiento	53
Figura 5.24-Simulación $\alpha(T)$ humedad	55
Figura 5.25- $\alpha(T)$ humedad modificado para 5 y 50°C/min.....	56
Figura 5.26- $\alpha(T)$ hemicelulosa para 5 y 50°C/min	57
Figura 5.27- $\alpha(T)$ lignina para 5 y 50°C/min.....	58
Figura 5.28-- $\alpha(T)$ celulosa para 5 y 50°C/min	59
Figura 5.29- $\alpha(T)$ cenizas para 5 y 50°C/min.....	60
Figura 5.30-Simulación DTG para las cuatro rampas de calentamiento	61

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1-Tipos de pirolisis y productos mayoritarios	4
Tabla 2.2-Componentes de la biomasa lignocelulósica	4
Tabla 4.1-Fracciones granulométricas	11
Tabla 4.2-Normas UNE utilizadas.....	14
Tabla 4.3-Métodos isoconversionales utilizados.....	16
Tabla 4.4-Condiciones iniciales, integración Fraser Suzuki	20
Tabla 5.1-Análisis inmediato para ambas biomosas.....	32
Tabla 5.2-Valores Ea una sola reacción Biomasa limpia.....	41
Tabla 5.3- Valores Ea una sola reacción Biomasa sucia.....	41
Tabla 5.4- Porcentajes de los componentes que intervienen en la descomposición, mediante deconvolución	52
Tabla 5.5- Valores de Ea para cada componente según la metodología propuesta	54
Tabla 5.6-Resumen parámetros cinéticos	61

1 Introducción.

Cada año la industria vitivinícola genera una cantidad enorme de residuos, a causa del cultivo de la vid. La elevada cantidad de residuos es debida al tipo de explotación de la uva, en donde se busca un equilibrio entre la máxima calidad del producto y una alta producción.

Esto significa que las viñas tienen un periodo de explotación rentable a partir del cual la vid genera una uva de mayor calidad pero con una muy baja producción, y por tanto es necesario arrancarlas y sustituirlas por otras nuevas. Esta madera de vid arrancada se muestra en la figura 1.1, y es la muestra madre que se utiliza en este trabajo.



Figura 1.1-Muestra madre, madera de vid

La gestión de estos residuos de forma general es mediante la quema, suponiendo un problema de seguridad tanto humano como ambiental.

Para evitar la generación incontrolada de residuos y reducir los impactos ambientales que ello genera han surgido en los últimos años normativas a nivel europeo y nacional para la gestión de residuos. Estos tienen la finalidad de promover una gestión más sostenible y un ahorro más eficiente de los recursos naturales.

Actualmente el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) abarca los residuos domésticos, los suelos contaminados, residuos agrarios e industriales no peligrosos, e incorpora un plan de reducción de vertido de residuos biodegradables.

1.1 Gestión de los residuos de viñedos mediante producción de biochar.

La práctica más común es la quema de toda esta biomasa proveniente de las cepas arrancadas, consiguiendo así una eliminación rápida del residuo generado, sin embargo, con este procedimiento no se consigue ningún beneficio energético o económico.

Otros trabajos proponen la pirolización de todo este material para la producción de biochar, generándose con ello múltiples beneficios.

El biochar es el carbonizado resultante de un proceso de descomposición en ausencia de oxígeno de un compuesto rico en carbono, siendo muy parecido al carbón vegetal. Se puede aplicar al suelo, aumentando la cantidad de nutrientes disponibles para las plantas, y mejorando la fertilidad de los suelos.

El biochar ha ganado un gran peso en los últimos años, debido a su enorme potencial como sumidero de carbono, generando un balance negativo de este.

La gestión de este tipo de residuo mediante pirolisis genera por tanto un producto de mayor valor añadido, lográndose una disminución de la huella de carbono.

1.2 Gestión propuesta

Las condiciones del proceso de pirolisis junto con las características de la alimentación determinan las propiedades físico-químicas del biochar que se obtenga mediante el proceso de pirolisis, siendo más o menos indicados para una aplicación en concreto.

Además, la forma de carbono presente en el biochar es altamente recalcitrante por lo que los tiempos de residencia en los suelos son muy elevados. Esto significa que si se aplica el biochar en un suelo, los componentes presentes en el material carbonoso se disiparán poco a poco a causa de las lluvias, y la adsorción de minerales por parte de las plantas, mientras que el material carbonoso permanecerá allí.

Es por esto, que con la finalidad de observar el tipo de biochar generado, y el proceso en sí, se decide comparar la gestión de la madera de vid con una alimentación idéntica que haya pasado por un pretratamiento de lixiviación de sales.

También se aprovecha este análisis para observar si existen diferencias a la hora de realizar un estudio cinético si el material a estudiar ha sufrido un pretratamiento o no, y cuál debería ser el proceso a seguir, por tanto, para realizar un cálculo de los parámetros cinéticos en ambos casos.

2 Antecedentes

2.1 Pirolisis

La pirolisis es la descomposición térmica que se produce en un material cuando ésta es calentada a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Durante este proceso de calentamiento la materia sufre cambios químicos y físicos, dando lugar finalmente a una serie de hidrocarburos líquidos, gases combustibles y un residuo sólido carbonoso, denominado char.

En la figura 2.1 se observa un esquema de los componentes producidos en la pirolisis de la biomasa.

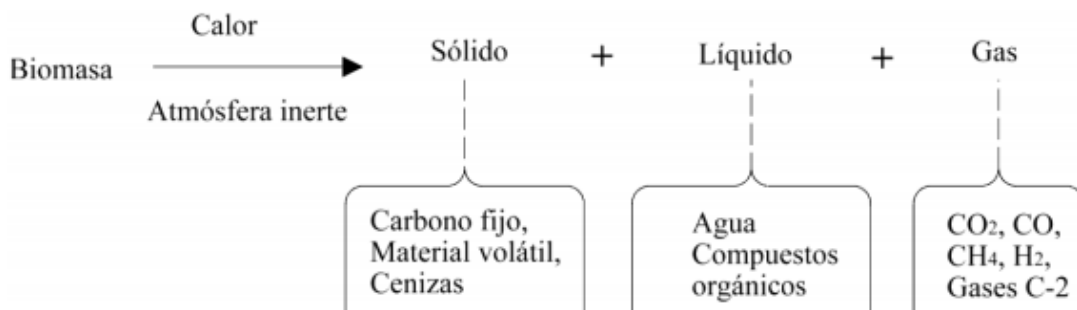


Figura 2.1-Componentes generados tras la pirolisis de biomasa

La fracción gaseosa puede estar formada por combustibles gaseosos como metano y otros hidrocarburos, aunque también puede estar formada por vapores condensables que al ser enfriados forman aceites o alquitranes denominados tar.

2.2 Tipos generales de pirolisis.

El tipo de alimentación y las condiciones en el reactor varían los productos obtenidos tras el proceso de pirolisis.

Los tipos de pirolisis más generales se muestran en la tabla 2.1, observándose los distintos productos obtenidos en función de las condiciones en el reactor.

Tabla 2.1-Tipos de pirolisis y productos mayoritarios

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Presion	Temperatura máxima	Producto mayoritario
Carbonización	Horas-Días	Muy baja	1bar	400	Sólido
Ultrapirólisis	<0,5s	Muy alta	1bar	1000	Gas y químicos
Vacio	2-30s	Media	<0,1 bar	400	Líquido
Flash	<1s	Alta	1bar	>650	Gas
Metanol-pirólisis	<10s	Alta	1bar	>700	Químicos
Convencional	5-30min	Baja	1bar	600	Gas líquido y sólido

Como se puede observar, generalmente los procesos pirolíticos de baja temperatura en torno a los 600 ° C y poca residencia del material están destinados a la producción de aceites y alquitranes, a diferencia de procesos de muy bajas temperaturas, como puede ser la carbonización, destinados a la obtención de sólidos que han sufrido un proceso de pérdida de volátiles.

Podemos mejorar la producción de biochar a expensas de reducir la producción de aceite y gas, viendo que una pirolisis lenta maximiza el rendimiento de producción de biochar.

2.3 Biomasa lignocelulósica

La madera de vid es un tipo de biomasa lignocelulósica, es decir, es un tipo de biomasa que no genera ni alcoholes ni aceites, y su utilización es con fines puramente energéticos.

Los componentes de los que se compone la biomasa lignocelulósica son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina (tabla 2.2). Y la variación en estos componentes produce variaciones en las propiedades físico-químicas del biochar generado.

Tabla 2.2-Componentes de la biomasa lignocelulósica

Componente	Temperatura de descomposición (°C)
Agua	>120
Hemicelulosa	200-260
Celulosa	240-350
Lignina	280-500

Las reacciones que se producen en cada uno de los 3 componentes son distintas.

Por ejemplo, la hemicelulosa es el primer componente en descomponerse, y es el componente que produce mayor aporte de volátiles al producto final, mientras que la lignina es la responsable de la formación de compuestos aromáticos y carbón sólido en mayor medida que los demás componentes, siendo el compuesto más estable con el mayor rango de temperaturas de descomposición. La celulosa tiene un esquema de reacción muy complicado, siendo a día de hoy difícil de conocer, existiendo solamente algunos modelos de reacción propuestos.

2.4 Estudios cinéticos

Los estudios cinéticos son de vital importancia para realizar una valoración energética térmica de un material, así como para observar su comportamiento cinético durante un proceso de descomposición.

El análisis cinético moderno puede ser representado por dos métodos alternativos, conocidos como métodos de ajuste o métodos isoconversionales. La aplicación de estos métodos en condiciones isotérmicas ofrecían valores comparables y razonables de los parámetros de Arrhenius, sin embargo, con la utilización creciente de técnicas no isotérmicas (debido a su rapidez y sencillez), los valores de los parámetros comenzaron a discrepar, observándose drásticas variaciones en los métodos de ajustes.

Esta rivalidad entre ambas metodologías sumió a la comunidad científica en una crisis, donde es fácil ver controversias y falta de consistencia en las publicaciones en los últimos años, y pese a la clara victoria de los métodos isoconversionales en la última década, aún existen vacíos en su utilización en reacciones complejas y heterogéneas como para una biomasa.

En lo que respecta al resto del proyecto, asignaremos el término de **“Biomasa sucia”** a aquella que no ha sufrido el proceso de lixiviación de sales, y **“Biomasa limpia”** a aquella que si ha sufrido el lavado.

3 Objetivos.

Los objetivos del proyecto podemos englobarlos en objetivos principales, y objetivos secundarios, en función del alcance de éstos.

3.1 Objetivo principal

El objetivo principal del proyecto es determinar las principales diferencias observables mediante los consecuentes cálculos de los tripletes cinéticos, buscando si existe compensación por la aplicación del pretratamiento o no.

Por tanto se calcularon los correspondientes parámetros cinéticos para ambas biomásas para obtener una ecuación que describa la descomposición cinética de dichos materiales, y poder compararlas objetivamente.

Estos parámetros son comprobados mediante la representación de la simulación cinética

Independientemente del significado que demos a los parámetros cinéticos (empíricos o físicos), los parámetros cinéticos son calculados con la finalidad de ofrecer predicciones del comportamiento de la biomasa en un proceso de pirolisis en situaciones futuras, por lo que el estudio cinético concluye con la simulación de los mismos.

3.2 Objetivo secundario

El objetivo secundario es proponer un método para la obtención de las energías de activación y el cálculo del orden de reacción para materiales heterogéneos, demostrando la inexactitud de la aplicación de métodos de una sola reacción en materiales como la biomasa.

Dentro de estos objetivos secundarios se trata también de responder a la alta varianza en los reportes existentes para los valores de la energía de activación para los componentes de distintas biomásas.

4 Metodología.

Debido a la extensa metodología empleada en este trabajo se representa en la figura 4.1 un diagrama de bloques donde se muestra la metodología seguida en cada paso por orden cronológico.

Esto se realiza con la finalidad de aclarar, debido a que existen varios cálculos de los parámetros cinéticos con diferentes metodologías, habiéndose seguido un orden estricto.

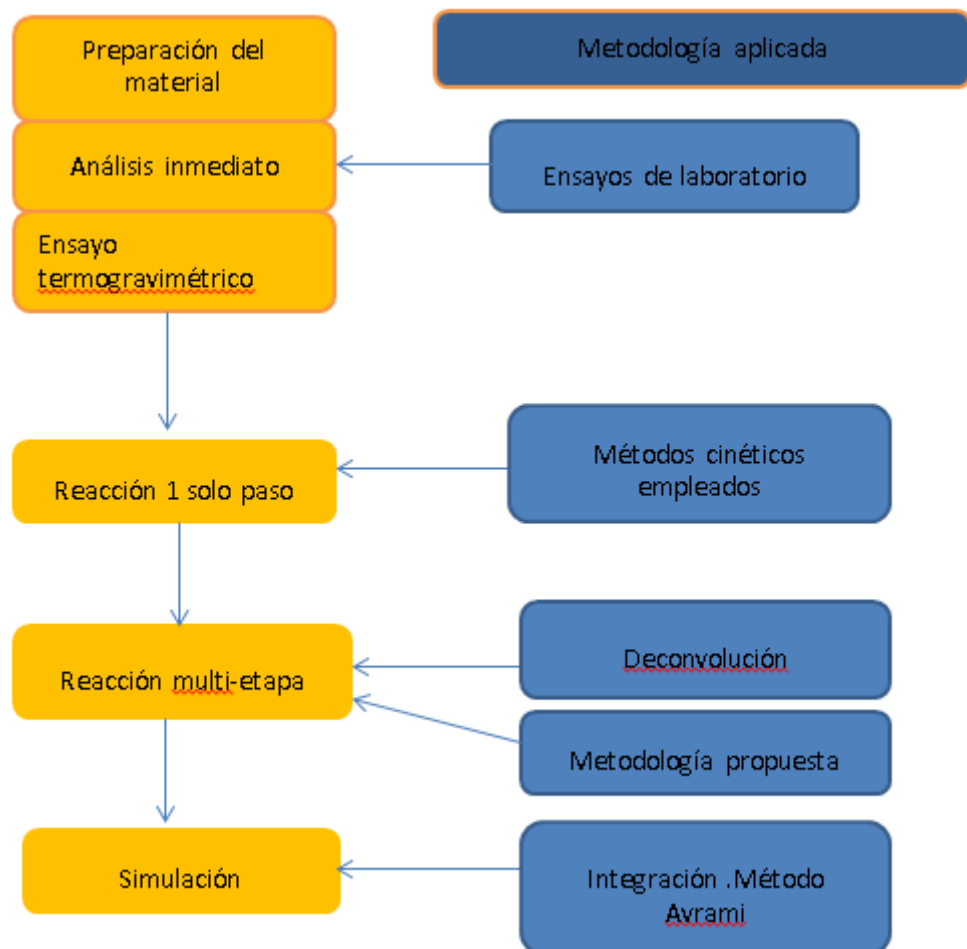


Figura 4.1-Metodología utilizada para cada fase del trabajo.

A causa de que la metodología propuesta no es esencial, ya que se puede realizar los cálculos mediante el proceso de deconvolución, y es una metodología propia, se desarrollará al final del apartado.

4.1 Preparación de la muestra y material empleado

4.1.1 Material empleado

4.1.1.1 Reducción de granulometría

Se utilizó:

- Para un tamaño pequeño-mediano se utilizó un molino eléctrico de mano.
- Para la reducción del tamaño de las fracciones más grandes un molino de cuchillas (fig.4.2).
- Para alcanzar tamaños inferiores a los 0,5 mm requeridos para los ensayos en la termobalanza se utilizó un molino de bolas. (fig.4.3)



Figura 4.2-Molino de cuchillas



Figura 4.3-Molino de bolas

4.1.1.2 Lixiviación de la biomasa

Para la lixiviación de la biomasa se requirió:

- Balanza de precisión (fig4.4)
- Filtro a vacío y mufla para el secado posterior.
- Agua destilada
- Matraz Erlenmeyer y placas de calentamiento con agitación para la lixiviación (fig.4.5)

La metodología que se empleó para la eliminación de las sales fue la encontrada en la literatura para la lixiviación de biomasa[14][15].

Por tanto, se mantuvo la biomasa durante una hora en contacto con agua destilada a 80°C, manteniéndose una agitación constante.

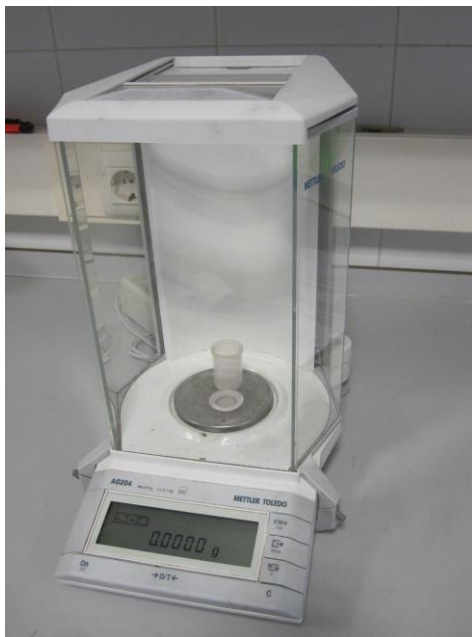


Figura 4.4-Balanza de precisión



Figura 4.5-Agua destilada a 80°C y agitación constante

4.2 Fracciones

De la muestra madre mostrada en la figura 1.1 se seleccionaron fracciones másicas clasificadas por tamaño de partícula, de forma que la comparativa entre ambas fuera lo más rigurosa posible.

Debido a que la muestra en su conjunto tiene granulometrías variadas, se seleccionaron distintas fracciones en función del tamaño de partícula de la biomasa para dar representatividad al conjunto. (fig.4.6)



Figura 4.6-Distintas fracciones de la biomasa, clasificadas por granulometría

La biomasa se representó mediante 6 fases, desde tamaños mayores a los 10mm hasta biomasa que atraviesa un tamizado de 1 mm. La biomasa sucia estará compuesta por un conjunto de fracciones másicas de cada fase.

En el caso de la biomasa limpia, la última fase cuyo tamaño de partícula es inferior a 1 mm se prescindió de utilizarla, ya que prácticamente era suciedad en su mayoría, y desaparecería en la lixiviación, por lo que los porcentajes de la biomasa que se va a lixiviar serán mayores en las fases grandes. El porcentaje de cada fase tanto para la biomasa limpia como para la sucia son representadas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1-Fracciones granulométricas

Biomasa	X>10	10>x>8	8>x>4	4>x>2	2>x>1	X<1
Sucia	35.21%	13.48%	19.67%	10.73%	7.43%	13.48%
Limpia	40.69%	15.58%	22.73%	12.40%	8.59%	0%

A continuación se procedió a la eliminación de piedras (fig 4.7) que pudieran dañar el molino de cuchillas almacenándose cada fase en bolsas herméticas para pasar por el molino de cuchillas.



Figura 4.7-Eliminación de piedras

El principal objetivo del molino de cuchillas es reducir el tamaño de las fases mayores, para evitar dañar el molino manual, por el que pasaran todas las fases para reducir aún más su tamaño.

Cada fase, tras la reducción del tamaño de partícula pasará a la bolsa hermética (fig. 4.8) que le corresponde, evitando el contacto entre ellas. Nótese que aunque posean el mismo tamaño de grano en este momento, la muestra resultante será el conjunto de las fracciones másicas de cada fase, asegurándose la generalización de toda la biomasa, y consiguiendo que las propiedades presentes en una fase y no presentes en las otras tengan su representatividad en el experimento.



Figura 4.8-Fracciones tras el molino manual

4.3 Lixiviación

Cada una de las fracciones de la biomasa limpia fue tratada mediante un proceso de lixiviación para la eliminación de sales.

El proceso de lixiviación consistió en extraer las sales de la madera mediante un baño en agua caliente a temperatura y tiempo controlado.

Se rellenó un matraz con un litro de agua destilada por cada 20 g de biomasa a lixiviar, y fue calentada hasta los 80 ° C. Los 20 g de biomasa fueron pesados mediante balanza de precisión y vertidos en el matraz.

La biomasa se mantuvo en el agua destilada caliente con una agitación constante durante una hora. (fig.4.9). Este es el tiempo suficiente para que el agua penetre en la madera y disuelva las sales, aumentando considerablemente el rendimiento de la lixiviación.



Figura 4.9-Biomasa lavada con agua destilada a 80 °C durante 1 h

Tras una hora de lavado, la biomasa pasó por un filtro de vacío, y reposó durante 24 h en mufla a 100° C para la eliminación del agua.

4.4 Preparación para la termobalanza

En este último punto, se obtiene una mezcla de material conformado por las fracciones másicas de cada una de las fases, para posteriormente pasar por un molino de bolas, para reducir aún más el tamaño de partícula y homogeneizarse.

El tamaño resultante tras pasar por el molino de bolas es inferior a 0.2mm (fig.4.10)

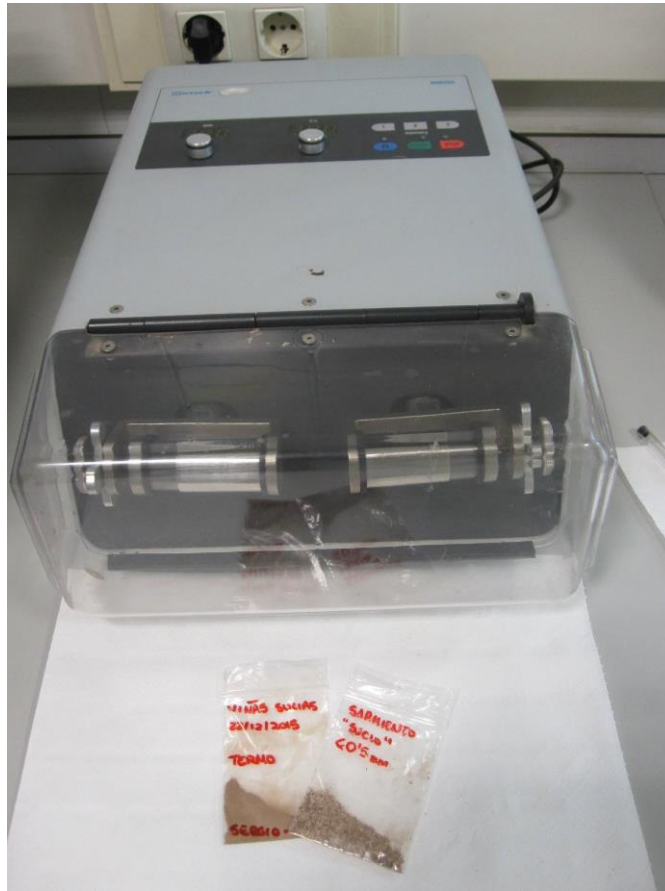


Figura 4.10-material con un tamaño de partícula <math><0.2\text{mm}</math> tras el molino de bolas

4.5 Ensayos de laboratorio.

4.5.1 Ensayos de caracterización de los materiales

La caracterización del contenido en cenizas, humedad y materia volátil fue obtenida siguiendo las correspondientes normas UNE de la Tabla 4.2

Tabla 4.2-Normas UNE utilizadas

Parámetro a determinar	Norma UNE utilizada
Contenido en cenizas	UNE-EN 14775
Contenido en humedad	UNE-EN 14774-1
Contenido en materia volátil	UNE-EN 15148

El carbono fijo fue calculado por diferencia.

4.5.2 Ensayos en termobalanza

El análisis termogravimétrico fue realizado con el modelo Texas Instrument “SDT Q 600” (fig.4.11).

Ésta termobalanza permite obtener las curvas TG, DTG y DSC, tras introducir las muestras en un crisol de alúmina y seleccionar una velocidad de calentamiento.



Figura 4.11-Termobalanza SDT Q600

El material se introduce en el interior de la termobalanza, en donde a medida que la temperatura aumenta según nuestra rampa de calentamiento, el material es pesado con precisión.

El ensayo termogravimétrico se realizó de manera que para ambas muestras (limpia y sucia) las condiciones fueran idénticas. Además, debido a que no es posible la obtención de los tripletes cinéticos mediante una sola rampa de calentamiento[1][2], se realizó el ensayo bajo distintas velocidades de calentamiento, 5,10,25 y 50 °C/min respectivamente.

Ambas muestras fueron introducidas en la termobalanza, con un peso de 10 ± 1 mg repartiéndose homogéneamente por todo el crisol. Después se selecciona la rampa de calentamiento a la cual se realiza el ensayo, realizándose un duplicado para evitar errores de experimentación para cada rampa de calentamiento.

El ensayo se realiza con un flujo constante de N_2 (100mL/min) para conseguir el efecto de pirolisis, hasta que la temperatura alcanza los 800°C donde se establece una isoterma y donde finaliza el ensayo introduciéndose oxígeno para la combustión de los restos y su posterior limpieza.

4.6 Métodos cinéticos empleados

El cálculo de los parámetros cinéticos puede realizarse mediante “*métodos isoconversionales*” o mediante “*model fitting*”, sin embargo, estos últimos han perdido popularidad y fiabilidad en la comunidad científica por el hecho de depender de la elección del modelo de reacción previo a los cálculos y su alta variabilidad en los parámetros obtenidos.[3]

Como recomendación del *comité cinético de la confederación internacional del análisis térmico y calorimétrico* (ICTAC) [4] emplearemos los métodos isoconversionales más fiables, aplicando como mínimo un método integral y un método diferencial y teniendo en consideración los pasos recomendados a seguir en la obtención del triplete cinético [5].

Los cálculos más simples fueron llevados a cabo en el programa *Microsoft Excel*, mientras que procedimientos que requerían cálculos más potentes requirieron la utilización del Software *Wolfram Mathematica 10.0*

Los métodos isoconversionales empleados se recogen en la tabla 4.3

Tabla 4.3-Métodos isoconversionales utilizados

Método Isoconversional empleado	Tipo de método
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	Integral
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	Integral
Friedman	Diferencial

4.6.1 Cinética

El objetivo de la cinética es parametrizar la variación de los procesos, con la finalidad de simular matemáticamente el comportamiento del material bajo condiciones controladas.

La variación del parámetro estudiado (en nuestro caso la masa del material) es descrita en la ecuación 4.1 mediante la variable α , llamado grado de conversión. Esta variación depende de la temperatura y del propio grado de conversión.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) * k(T)$$

Ecuación 4.1

Esta ecuación está compuesta por el modelo de reacción $f(\alpha)$, y la constante de Arrhenius $k(T)$ que puede expresarse en función del factor preexponencial A y la energía de activación E_a , según la ecuación 4.2.

$$k(T) = A * e^{\frac{-E_a}{R*T}}$$

Ecuación 4.2

La ecuación 4.1 puede ser extendida a un proceso no isotérmico, siendo β la rampa de calentamiento, de la forma siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} * \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta} * f(\alpha) * k(T)$$

Ecuación 4.3

La determinación del modelo de reacción $f(\alpha)$, el factor preexponencial A, y la energía de activación E_a , es conocido como el cálculo del triplete cinético, y permite la simulación de los datos experimentales obtenidos por técnicas termogravimétricas en este caso de estudio.

Los métodos cinéticos anteriormente expuestos en la tabla 4.3 (ver página 16) son utilizados para la determinación de este triplete cinético, y serán definidos brevemente antes de continuar con la metodología restante.

4.6.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa

El método FWO es un método isoconversional integral[6], mediante el cual se obtienen los valores de la energía de activación para cada grado de conversión. La energía de activación es obtenida aplicando la ecuación 4.4, una vez representado el logaritmo de la velocidad de calentamiento frente al valor inverso de la temperatura.

$$E_a = -(R/b) * \frac{\Delta \text{Log}[\beta]}{\Delta(1/T)}$$

Ecuación 4.4

Siendo R la constante de los gases ideales y b un parámetro tabulado.

El factor preexponencial quedará determinado por la ecuación 4.5, utilizando el valor de la rampa de calentamiento media.

$$A = -(\beta'/E_r) * R * \ln[1 - \alpha] * 10^a$$

Ecuación 4.5

No existe una solución analítica para la integración de la ecuación 4.3, por lo que se debe recurrir a métodos iterativos, mediante los valores tabulados a y b. El procedimiento seguirá los pasos de la norma ASTM E1641-04 [7], finalizando cuando la variación de los valores obtenidos es menor al 1%.

4.6.3 Método Friedman

El método de Friedman es un método isoconversional diferencial, que aparece consecuentemente al aplicar logaritmos naturales en la ecuación 4.1

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A * f(\alpha)) - \frac{E_a}{R * T}$$

Ecuación 4.6

Los métodos isoconversionales asumen que el modelo de reacción $f(\alpha)$ no depende de la temperatura, por lo que la representación gráfica de $\ln(d\alpha/dt)$ frente a $1/T$ da lugar a una recta de pendiente proporcional a la energía de activación.

Este método también ofrece información importante respecto a la forma del modelo de reacción, mediante el punto de corte de dicha recta.

4.6.4 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

El método KAS es un método isoconversional integral, que se obtiene mediante otro ajuste de la integral sin solución analítica de la ecuación 4.1, mediante una aproximación dada por Doyle.

Este método es una derivación del método de Kissinger aplicándose a todos los valores de temperatura posibles, a diferencia del método de Kissinger, aplicable sólo a los máximos.[8]

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \text{Constante} - \frac{E_a}{R * T}$$

Ecuación 4.7

En el presente trabajo se reportan los valores de E_a obtenidos mediante los tres métodos anteriormente detallados, debido a que las aproximaciones utilizadas en el proceso de integración pueden generar errores sistemáticos, a causa de problemas con las condiciones de contorno.[9]

4.7 Deconvolución. Función Fraser-Suzuki y modelos DAEM

Una vez obtenidos los resultados si se observa que la reacción no es homogénea, surge la necesidad de la aplicación de otro tipo de métodos conocidos como modelos de energía

de activación distribuida o modelos DAEM [10], o en su defecto, a la aplicación de los métodos isoconversionales de forma individual a cada uno de los componentes que conforman la reacción total.

La separación de cada uno de los compuestos que conforman la reacción global se conoce como proceso de deconvolución, siendo un método aplicado en numerosas ocasiones en la literatura [11].

La deconvolución puede realizarse mediante funciones de distribución probabilística, como la función de Weibull o la función probabilística de Gauss, sin embargo, por su asimetría y facilidad de manipulación la función Fraser-Suzuki ha ganado relativo interés en su utilización [12].

La función Fraser-Suzuki mostrada en la ecuación 4.8 es una regresión no lineal, donde los parámetros h , s , p y w son parámetros que ajustan la altura, asimetría, posición y curvatura de la función, respectivamente y cuyo valor de entrada es una propiedad (masa, calor...) que depende de la temperatura [13], no pudiendo ser el valor α por las razones que se comentarán en el apartado 5.3.1

$$\frac{dy}{dT} = h * e^{\left(\frac{-\ln(2)}{s^2} * \left[\ln\left(1 + 2s \frac{T-p}{w}\right)\right]^2\right)}$$

Ecuación 4.8

Esto nos permite analizar cada uno de los componentes por separado, al igual que observar la evolución de descomposición de cada componente integrando la función y dando condiciones iniciales.

Las condiciones iniciales se estiman conociendo las temperaturas iniciales de descomposición, que pueden observarse de la propia curva DTG y apoyándose en la literatura afín.

La integración de la función Fraser-Suzuki respecto a la temperatura, representada en la ecuación 4.9 tiene solución analítica, siendo la solución general la ecuación 4.10. Dicha función integrada depende de los mismos parámetros h , s , p y w presentes en la función primitiva.

$$\int h * e^{\frac{-\text{Log}[h] * \text{Log}\left[1 + h * s * \frac{T-p}{w}\right]^2}{s^2}} dT$$

Ecuación 4.9

$$y[T] = -\frac{1}{4} e^{\frac{s^2}{\text{Log}[16]}} p h \text{Erf} \left[\frac{s^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2s(-p + T)}{w} \right]}{2s \sqrt{\text{Log}[2]}} \right] \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log}[2]}}$$

Ecuación 4.10

Siendo Erf la función error, también conocida como función error de Gauss presente en problemas de difusión y estadística.

La integración de la función Fraser-Suzuki representada en la ecuación 4.10 y las condiciones iniciales que se han utilizado para cada componente son las especificadas en la tabla 4.4.

Tabla 4.4-Condiciones iniciales, integración Fraser Suzuki

Componente	Condiciones iniciales
Agua	$y[T=0]=0$
Hemicelulosa	$y[T=200]=0$
Lignina	$y[T=200]=0$
Celulosa	$Y[T=340]=0$
cenizas	$Y[T=600]=0$

4.8 Integración y modelo Avrami

El modelo de Avrami describe de manera sencilla la variación del grado de conversión para casos no isotérmicos, definida en la ecuación 4.11.

$$\alpha(T) = 1 - e^{-\frac{k(T)}{\beta^n}}$$

Ecuación 4.11

Siendo n el orden de reacción, y ajustado mediante regresión lineal.

Aplicaremos este tipo de ecuación para simular la descomposición de la celulosa, sin embargo, para los demás componentes como se puede observar en la figura 4.3 el modelo de Avrami es demasiado rígido incluso variando el orden de reacción, y no permite asemejarse demasiado bien.

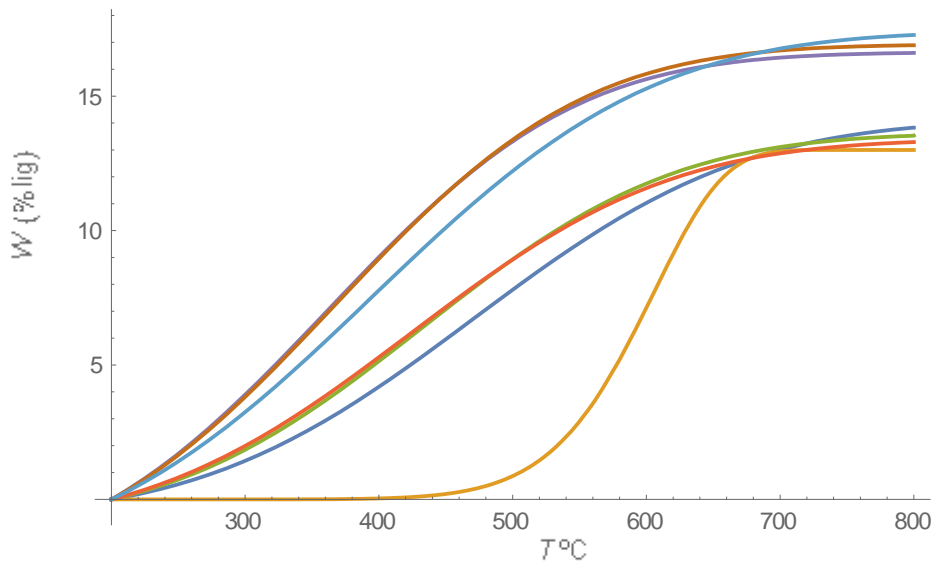


Figura 4.12-Ejemplo simulación de la descomposición de la lignina mediante el modelo Avrami

Esto obliga a realizar una integración de la ecuación 4.3, eligiendo un modelo de reacción para procedimientos no isotérmicos según la ICTAC, siendo el modelo de reacción mostrado en la ecuación 4.11.

$$f(\alpha) = n * (1 - \alpha) * (-\text{Log}[1 - \alpha])^{\frac{n-1}{n}}$$

Ecuación 4.11

La integración se mostrará a continuación en las ecuaciones 4.12 y 4.13, y conlleva una integración dura con funciones no elementales. Se debe tener en consideración que las condiciones iniciales deberán ser incluidas en la integración y que varían para cada componente al igual que en el proceso de deconvolución.

$$\int \frac{1}{n * (1 - \alpha) * (-\text{Log}[1 - \alpha])^{\frac{n-1}{n}}} d\alpha = \int A * e^{\frac{-Ea}{R*T}} dT$$

Ecuación 4.12

La resolución de la ecuación diferencial mostrada en la ecuación 4.12 para el caso no isotérmico puede ser expresada de la forma presente en la ecuación 4.13

$$a[T] = 1 - e^{\left(\frac{(-1)^{-1/n} A e^{-\frac{Ea}{RT}}}{\beta} + \frac{C[1]}{n} + \frac{(-1)^{-1/n} A e a \text{ExpIntegralEi}\left[-\frac{Ea}{RT}\right]}{R\beta} \right)^n}$$

Ecuación 4.13

La ecuación anterior se puede expresar en función del tiempo para el mismo caso no isotérmico de la forma mostrada en la ecuación 4.14

$$a[t] = 1 - e^{((-1)^{-1/n} A e^{-\frac{\epsilon a}{Rt\beta}} t + \frac{C[1]}{n} + \frac{((-1)^{-1/n} A \epsilon a \text{ExpIntegralEi}[-\frac{\epsilon a}{Rt\beta}]})^n}{R\beta}}$$

Ecuación 4.14

Estas soluciones están expresadas de la forma general, y por tanto contienen el valor $c[1]$, que corresponde con la condición inicial para cada ecuación. Para obtener la solución particular se deberá sustituir la condición inicial que corresponda en cada caso.

Las ecuaciones para cada componente vendrán expresadas en el anexo situado al final de este estudio, con la finalidad de mostrar todos los cálculos realizados

4.9 Metodología propuesta

Para finalizar el apartado de metodología se trata de abarcar los objetivos secundarios del proyecto, realizando una serie de consideraciones previas a la proposición de una metodología para el cálculo de los valores de los tripletes cinéticos en materiales heterogéneos.

Esto es debido a que existe numerosas referencias de calidad [16][17][18][19] para la obtención de los parámetros cinéticos en reacciones de un solo paso, sin embargo, cuando esto se extrapola a reacciones heterogéneas surgen malinterpretaciones y errores en la obtención de los tripletes cinéticos [20][21][22][23][24][25][26], debido a un vacío teórico en los cálculos por termogravimetría en reacciones heterogéneas

También tendrá la finalidad de esclarecer algunas cuestiones que rondan la elevada varianza en los valores de la E_a de los distintos componentes que conforman la biomasa o una justificación a los bajos coeficientes de determinación obtenidos en una de las muestras.

4.9.1 Aplicabilidad de los métodos isoconversionales

Es conocida la controversia y complejidad de las reacciones heterogéneas en el campo de la termogravimetría [27], como consecuencia, se vuelve necesario realizar un breve análisis.

La reacción debe ser analizada como una reacción heterogénea y por eso la ecuación 4.1 debe ser transformada en una nueva ecuación en donde intervengan varios procesos de transformación, representada en la ecuación 4.15

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^n f(\alpha_i) * K(T)^i$$

Ecuación 4.15

Donde α_i corresponde con la aportación de cada uno de los componentes que intervienen en el proceso. La ecuación 4.15 puede ser descrita como 4.16

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha_1) * A_1 * e^{\frac{-E_{a1}}{R*T}} + f(\alpha_2) * A_2 * e^{\frac{-E_{a2}}{R*T}} \dots$$

Ecuación 4.16

Independientemente del método isoconversional utilizado, al final el valor de la E_a se obtiene tomando logaritmos neperianos a ambos lados de la ecuación, pudiendo eliminar la exponencial y obteniendo el valor de la E_a como pendiente de una recta. Un caso muy visual es el método de Friedman (ecuación 4.6).

Sin embargo, se debe tener en cuenta que esto es posible gracias a las propiedades de los logaritmos, y que el logaritmo de un producto es la suma de logaritmos, quedando aislada la ecuación exponencial (ecuación 4.17).

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(f(\alpha) * K(T)) = \ln(A * f(\alpha)) + \ln\left(e^{\frac{-E_a}{R*T}}\right)$$

Ecuación 4.17

Cuando coexistan un mínimo de dos reacciones, que participen en el proceso total, no es posible aplicar esta simplificación ya que dentro del logaritmo hay una sumatoria (ecuación 4.18). Esto imposibilita separar el modelo de reacción de la función exponencial, y por tanto extraer la energía de activación como pendiente de una recta.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(f(\alpha_1) * A_1 * e^{\frac{-E_{a1}}{R*T}} + f(\alpha_2) * A_2 * e^{\frac{-E_{a2}}{R*T}}\right)$$

Ecuación 4.18

Los grados de conversión en donde varias reacciones aportan a la reacción total no son posibles de calcular, y por tanto no son los valores de la E_a promedio.

4.9.2 Método de discriminación y plano complejo

4.9.2.1 Obtención de E_a

Los valores de α a los cuales se aplicaban los métodos isoconversionales, generalmente van con irrelevancia de 0 a 100 ya que se considera que la reacción es siempre la misma para todos los valores de α .

Sin embargo, al haber concluido que las biomásas utilizadas en este trabajo tienen un comportamiento de reacción tipo heterogéneo, este estudio propone una forma de visualizar la reacción de forma que pueda aplicarse los métodos isoconversionales.

De igual forma, vamos a encontrar una explicación a los bajos coeficientes de determinación obtenidos para la biomasa sucia en los anteriores apartados.

Se propone obtener una representación gráfica de los valores de $\frac{d\alpha}{dt}$ frente a α .

La utilización de esta representación gráfica se muestra en la figura 4.13 y nos servirá de referencia en la proposición de un método para la obtención de las energías de activación.

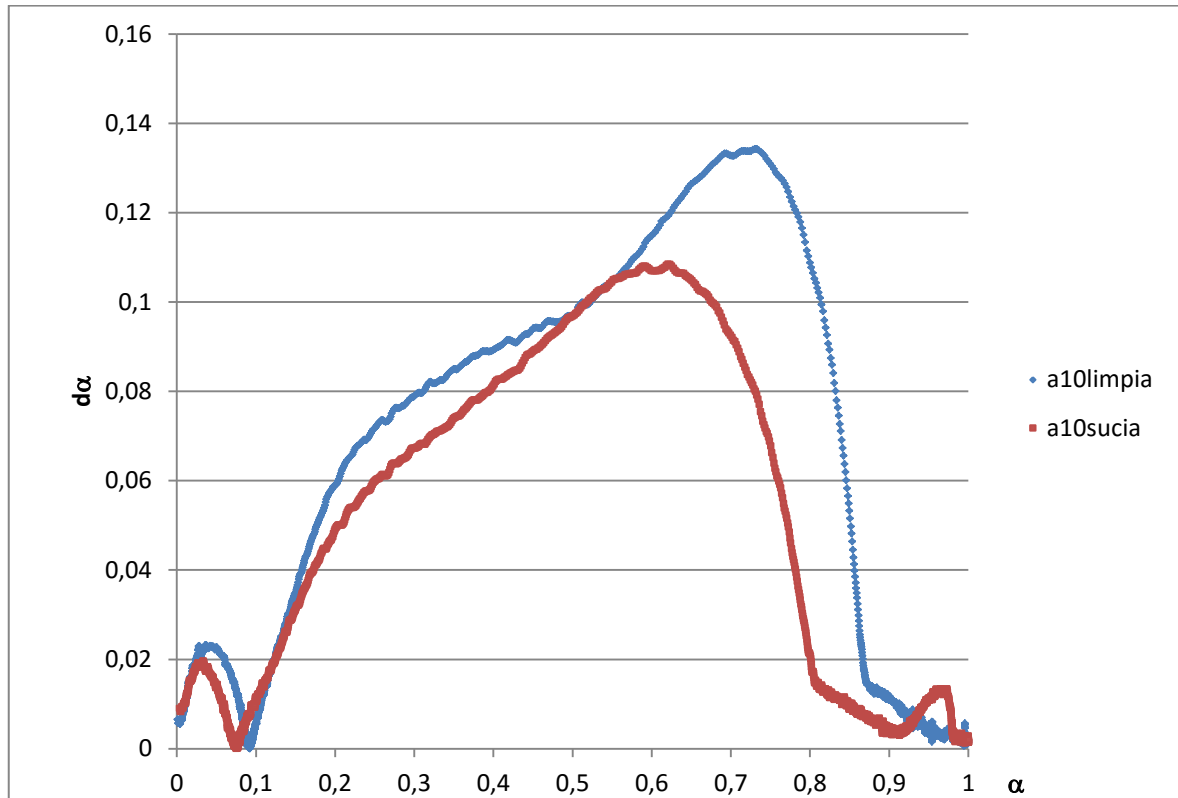


Figura 4.13- Representación $\frac{d\alpha}{dt}$ vs α para ambas biomásas, a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de rampa de calentamiento

Mediante esta gráfica podemos observar el componente que se está descomponiendo en función del grado de conversión en el que nos encontremos.

Según la ecuación 4.16, la descomposición total corresponde con la suma de aportaciones de la descomposición, pero para zonas tales como la pérdida de humedad (α entre 0 y 8), la etapa final de descomposición de la lignina (α entre 82 y 89), y la descomposición de las cenizas (α entre 93 y 98), la descomposición total corresponde con la descomposición de un solo compuesto, pudiendo aplicarse los métodos isoconversionales. (ecuación 4.19 y 4.20), si se discriminan las demás aportaciones.

$$\frac{d\alpha(\text{biomasa})}{dt} = \frac{d\alpha(\text{agua})}{dt} + \frac{d\alpha(\text{cel})}{dt} + \frac{d\alpha(\text{hem})}{dt} + \frac{d\alpha(\text{lig})}{dt} + \frac{d\alpha(\text{ceniz})}{dt}$$

Ecuación 4.19

$$\frac{d\alpha(\text{biomasa})}{dt} = \frac{d\alpha(\text{agua})}{dt} + 0 + 0 + 0 + 0$$

Ecuación 4.20

4.9.2.2 Obtención del orden de reacción n

Debido a la extensa literatura que ajusta las simulaciones mediante ordenes de reacción inferior a 1 y para complementar la metodología propuesta en este estudio cinético, se propone un pequeño análisis del orden de reacción o valor n .

Para ello se analiza la ecuación obtenida en la integración del modelo de reacción con la que se realizará la simulación (ecuación 4.14)

Independientemente de las condiciones iniciales dadas, la función puede dar 3 tipos de números. Éstos pueden ser 0, un número real o un número complejo.

Debido a que la función puede dar números complejos se procede a analizarse en el plano complejo, analizándose en el eje vertical la parte imaginaria y en el eje horizontal la parte real, como una ecuación cartesiana.

Para valores de n inferiores a 1 la función forma espirales, es decir, que posee una parte real y una parte imaginaria.

Al ser una representación cartesiana el tiempo no está representado en ningún eje, por lo que se mostrarán dos figuras para enseñar cómo evoluciona la función.

Con un valor de $n=0.78$ se observa que la función de $\alpha(t)$ forma espirales que van desde el valor 0 hasta el 1, (La función $\alpha(t)$ lógicamente debe ir de 0 hasta 1, sin embargo, el camino recorrido es complejo en nuestra función)

A medida que el tiempo transcurre la convergencia es más severa. Figura 4.14 y 4.15

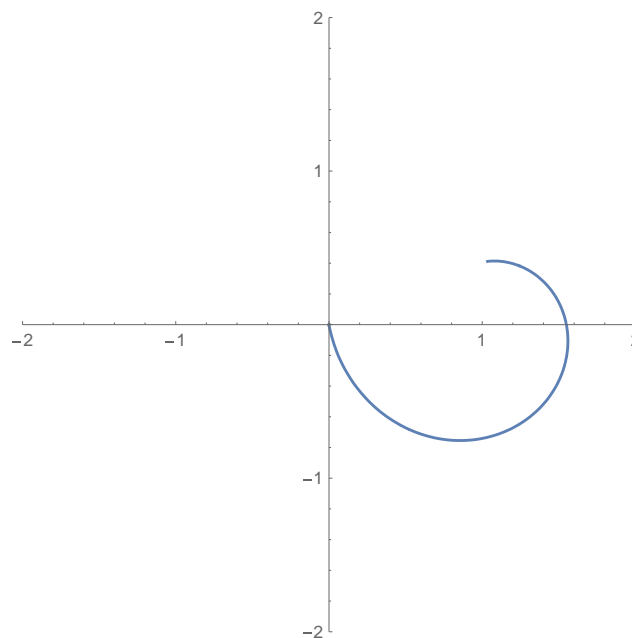


Figura 4.14- función $\alpha(t)$ para $n=0.78$

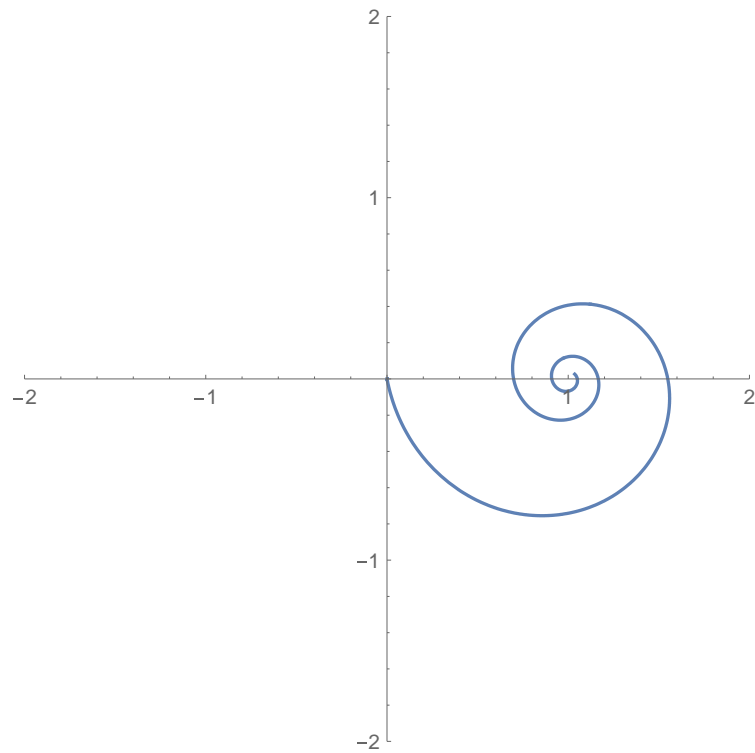


Figura 4.15- función $\alpha(t)$ para $n=0.78$ tras un tiempo posterior

La función diverge para valores inferiores a 0.75 y converge de forma brusca para valores superiores a 0.75

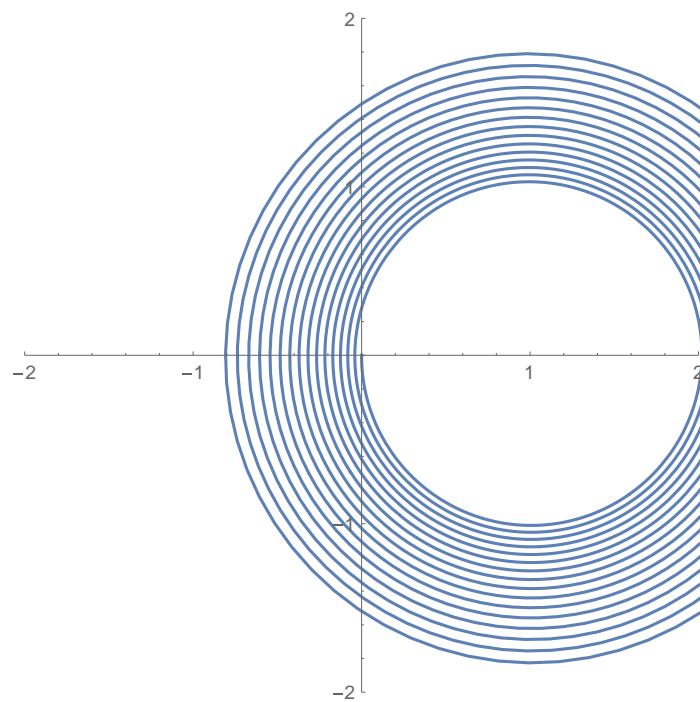


Figura 4.16--función $\alpha(t)$ para $n=0.749$

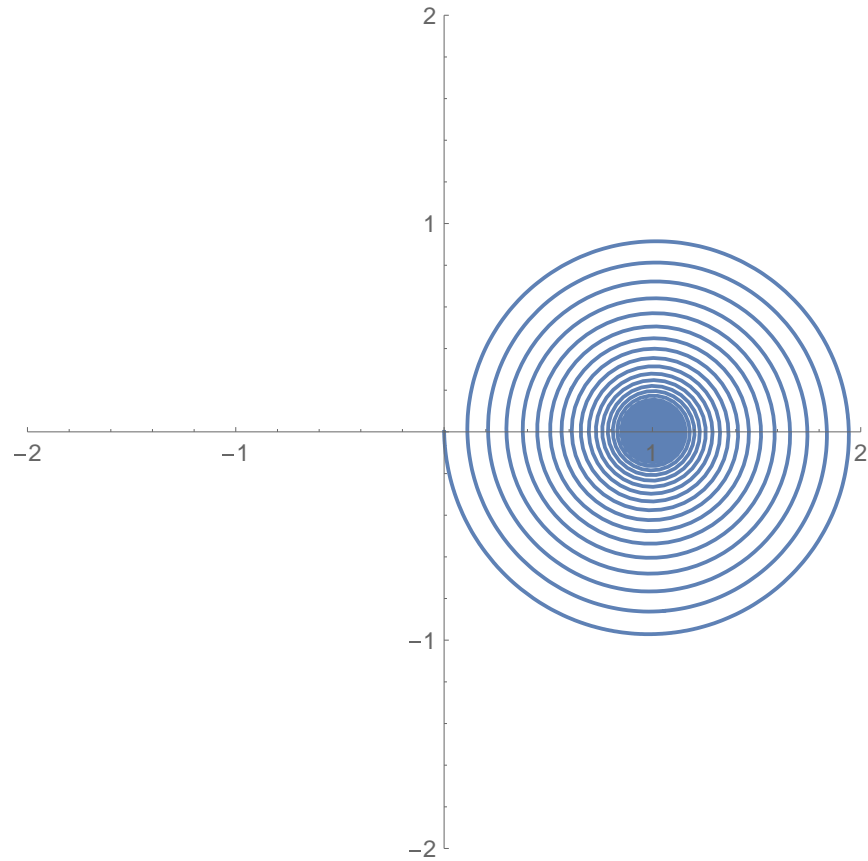


Figura 4.17- función $\alpha(t)$ para $n=0.758$ en el plano complejo

El plano complejo solo se está utilizando para observar como varia la parte imaginaria frente a la parte real.

Lógicamente la función que utilizamos en cinética siempre es real, sin embargo, analizando la parte real para esos valores de n observamos las siguientes funciones.

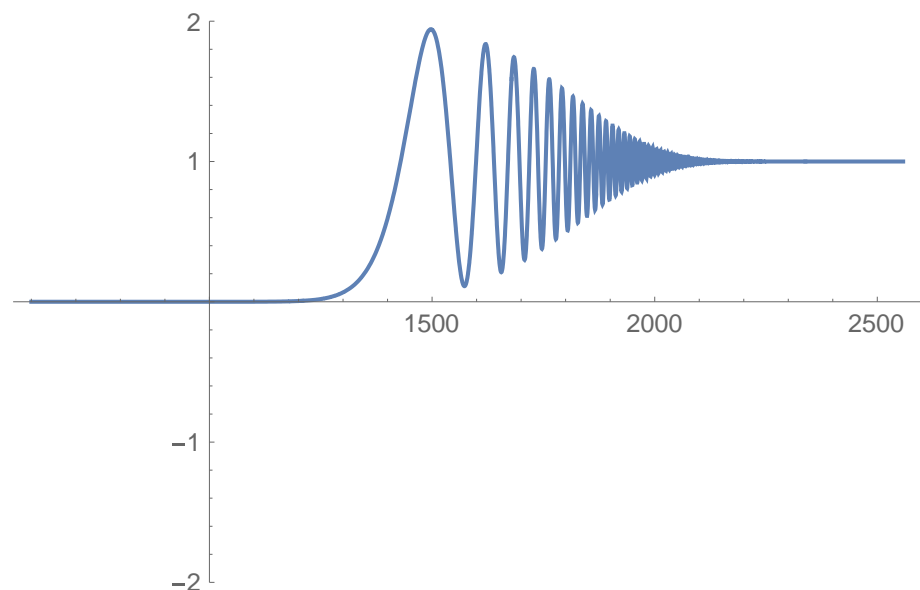


Figura 4.18-Parte real de la función $\alpha(t)$ para $n=0.758$

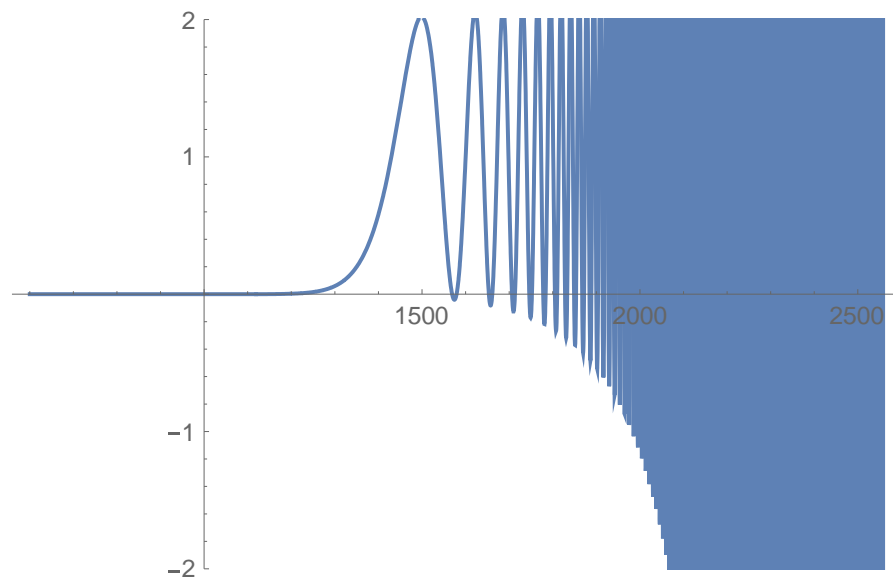


Figura 4.19- Parte real de la función $\alpha(t)$ para $n=0.749$

A medida que el valor de n se aproxima a 1 las amortiguaciones producidas en la función $\alpha(t)$ se suavizan, como se puede observar en la figura 4.20

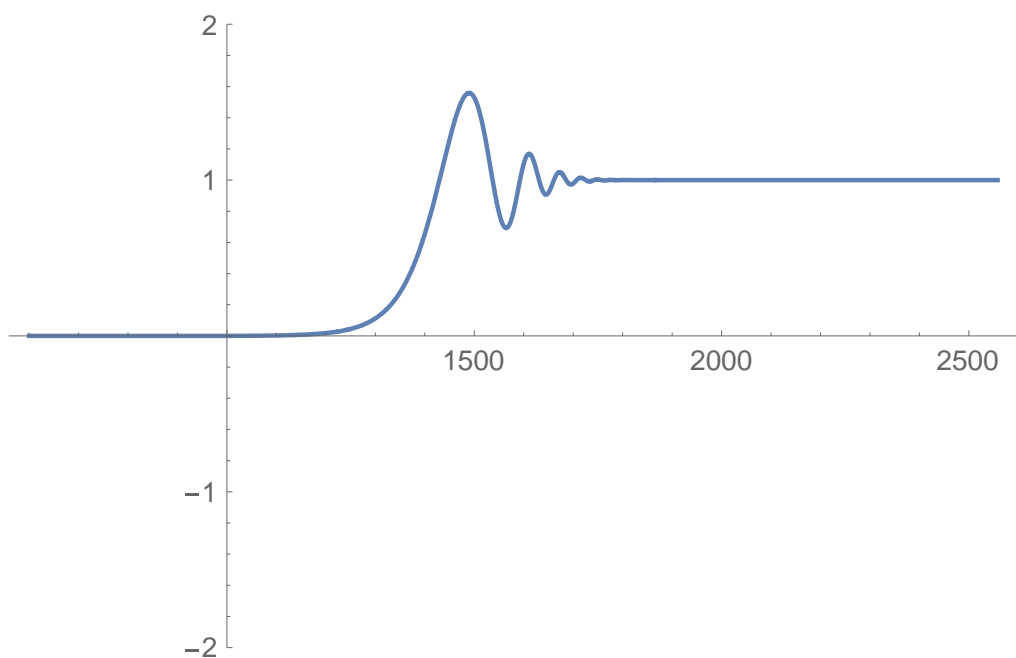


Figura 4.20-. Parte real de la función $\alpha(t)$ para $n=0.78$

La función adquiere únicamente valores reales en el plano complejo cuando el orden de reacción es 1 o superior, su representación en el plano complejo y su módulo real se muestra en la figura 4.21 y 4.22.

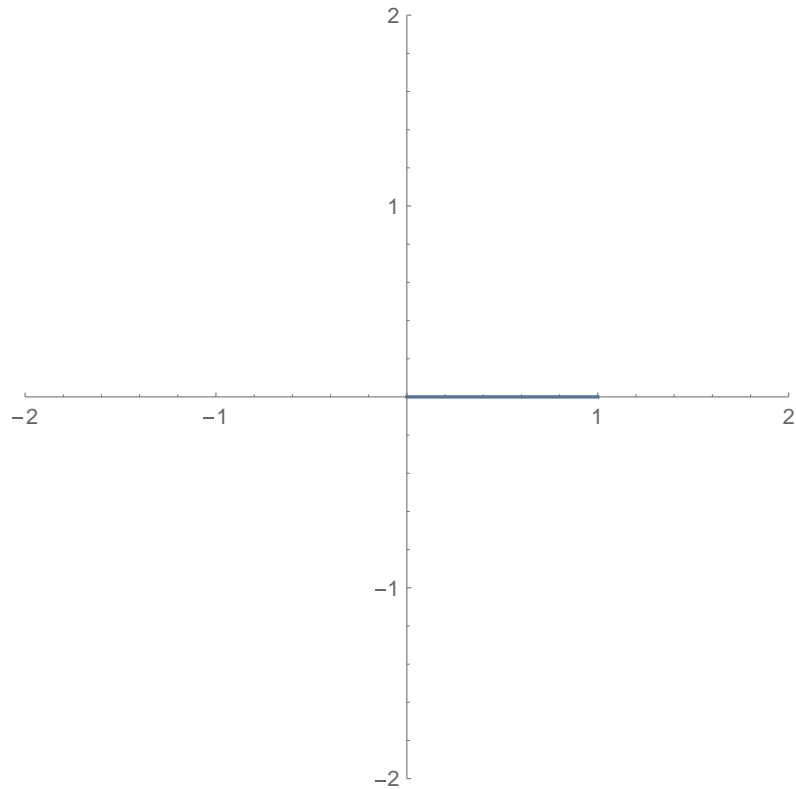


Figura 4.21- función $\alpha(t)$ para $n=1.045$ en el plano complejo

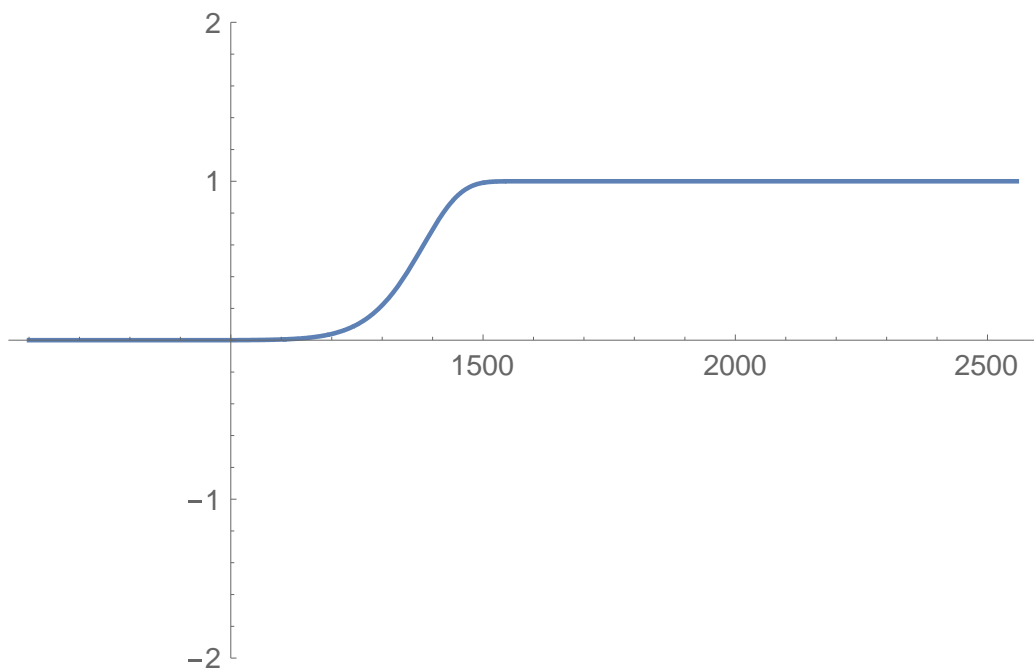


Figura 4.22- Parte real de la función $\alpha(t)$ para $n=1.045$

La función que se ha analizado es $\alpha(t)$ mostrada en la ecuación 4.14. Cuando se analiza la función $\alpha(T)$ de la ecuación 4.13 las amortiguaciones y desviaciones son más leves, sin embargo siguen presentes.

Como breve análisis podemos decir que uno puede aproximar una solución mediante órdenes de reacción inferior a la unidad (figura 4.20) mediante la utilización del modelo de reacción ofrecido por la ICTAC, sin embargo esta solución debe ser solamente aproximada, recomendando la utilización de órdenes de reacción superiores a 1 en todo momento.

A raíz de lo mencionado las simulaciones obtenidas mediante este modelo de reacción serán tratadas con órdenes de reacción superiores a 1.

Se propone por tanto el análisis del orden de reacción mediante el análisis en el plano complejo de la ecuación integrada 4.14, que en este caso se ha realizado para un modelo de reacción mencionado en 4.11, pero que puede ser analizado mediante otro modelo de reacción distinto.

5 Resultados

5.1 Análisis inmediato

La determinación del porcentaje de humedad, materia volátil y ceniza fue determinada mediante las normas UNE EN 14774-1, UNE-EN 15148, UNE-EN 14775 respectivamente.

El porcentaje de humedad también se comprobó mediante un analizador de humedad OHAUS MB45 (fig.5.1), calentándose mediante una resistencia eléctrica y registrando la variación de peso de la muestra.



Figura 5.1- Comprobación de la humedad mediante analizador

Los valores obtenidos mediante el análisis inmediato para ambas biomásas quedan resumidos en la tabla 5.1

Estos resultados son los promedios de la realización de dichos ensayos.

Tabla 5.1-Análisis inmediato para ambas biomásas

	%Humedad	%Volátiles	%cenizas	%Carbono fijo
Biomasa sucia	9.00	70.80*	13.55*	15.86**
Biomasa limpia	3.47	82.77*	1.47*	15.76**

*Calculado en Base seca

**Calculado por diferencia

Como es lógico, los porcentajes de ceniza son mucho menores en la biomasa que sufrió el proceso de lixiviación.

5.2 Curvas TG y DTG

En este apartado se muestran los resultados obtenidos por termogravimetría, es decir, la curva de pérdida de masa **TG**, y la derivada de la pérdida de masa **DTG** que nos muestra la termobalanza.

Se obtuvieron mediante la termobalanza mínimo dos curvas TG y dos curvas DTG para cada rampa de calentamiento, desechando aquellas que tuvieran ruido. Ambas curvas son comparadas para las dos muestras analizadas, obteniéndose una serie de conclusiones.

La figura 5.2 muestra la curva de pérdida de peso en función de la temperatura, representada por las 4 velocidades de calentamiento del ensayo. En esta curva se pueden observar el proceso de desvolatilización y estimar el residuo final, observado como el porcentaje aún no descompuesto.

Las curvas TG han sido también obtenidas para la biomasa sucia, y su comparación es realizada a continuación.

Las curvas DTG también son analizadas (fig. 5.3), mostrando la velocidad de desvolatilización que ha presentado la muestra en función de la temperatura alcanzada y su rampa de calentamiento.

El análisis de las curvas DTG y TG ofrece una información valiosa, que abarca desde la cantidad de masa perdida en la volatilización de un compuesto, la identificación de procesos de desvolatilización, la determinación de residuo final y el cálculo de las temperaturas de inicio de una descomposición.

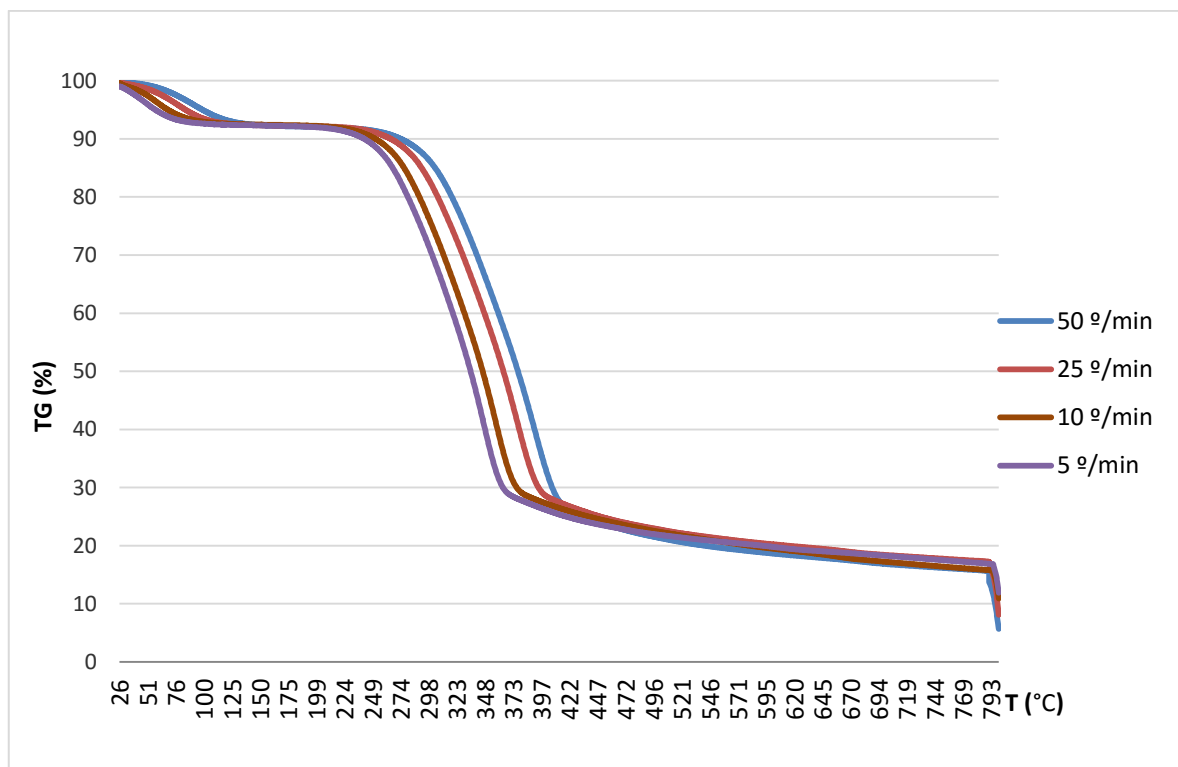


Figura 5.2- Curva TG para la biomasa limpia. Todas las rampas de calentamiento

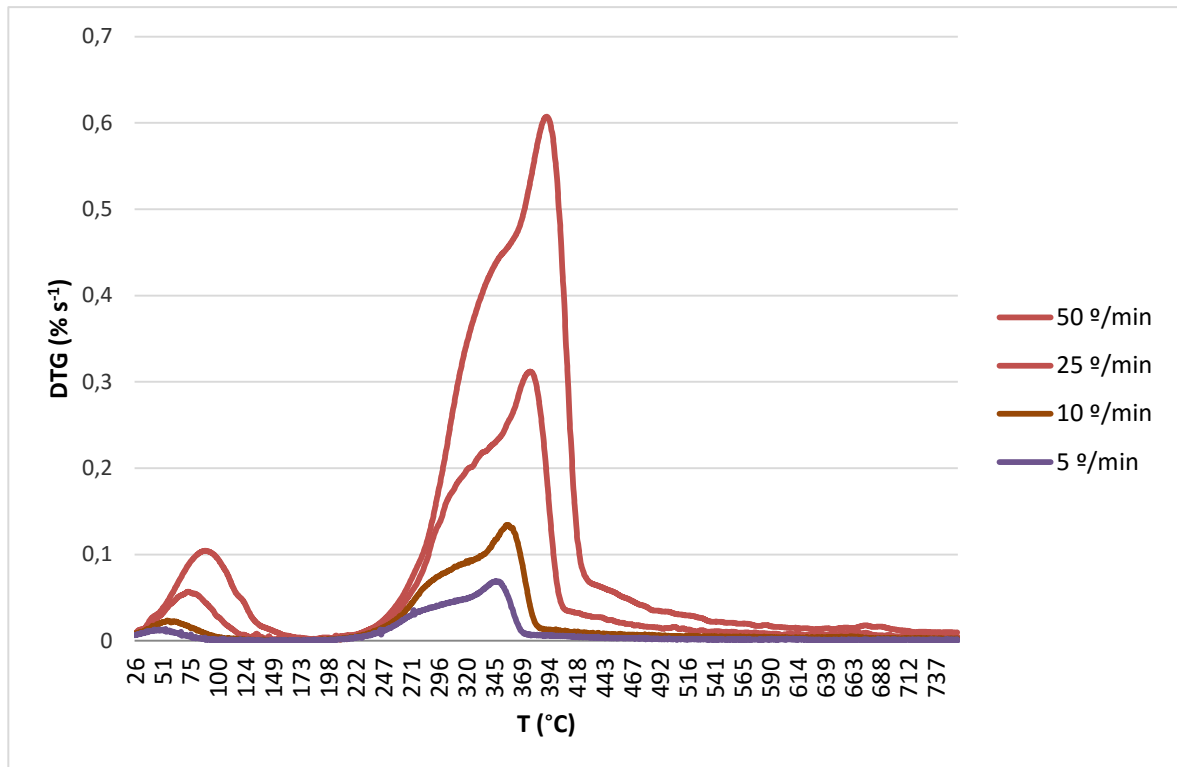


Figura 5.3- Curva DTG para la biomasa limpia. Todas las rampas de calentamiento

Se puede ver que el DTG muestra información sobre la derivada de la pérdida de peso, y por tanto indica cuándo se inicia una etapa de descomposición, por lo que el rango de temperaturas donde un componente se descompone puede verse fácilmente en la figura 5.3, mientras que la cantidad descompuesta en la figura 5.2

En la figura 5.4 podemos observar la comparativa realizada entre las curvas TG para ambas biomásas a las velocidades de calentamiento de 5 y 50 °C/min. La utilización de tan solo dos rampas de calentamiento es puramente ilustrativa, con la finalidad de realizar una comparativa clara.

Las curvas TG presentan siluetas parecidas, sin embargo se observan dos claras diferencias:

- Lógicamente la biomasa sucia finaliza la descomposición a un porcentaje superior de masa, dando como resultado un elevado porcentaje de residuo. Se debe lógicamente a un mayor contenido de suciedad y materia inerte que no reacciona.

- En torno a los 600-700 °C la biomasa sucia presenta una descomposición que no se observa en la biomasa limpia. Esta descomposición es debida a la presencia de un componente en las cenizas, que al estar presente en mayor porcentaje en la biomasa sucia es identificable en las curvas TG.

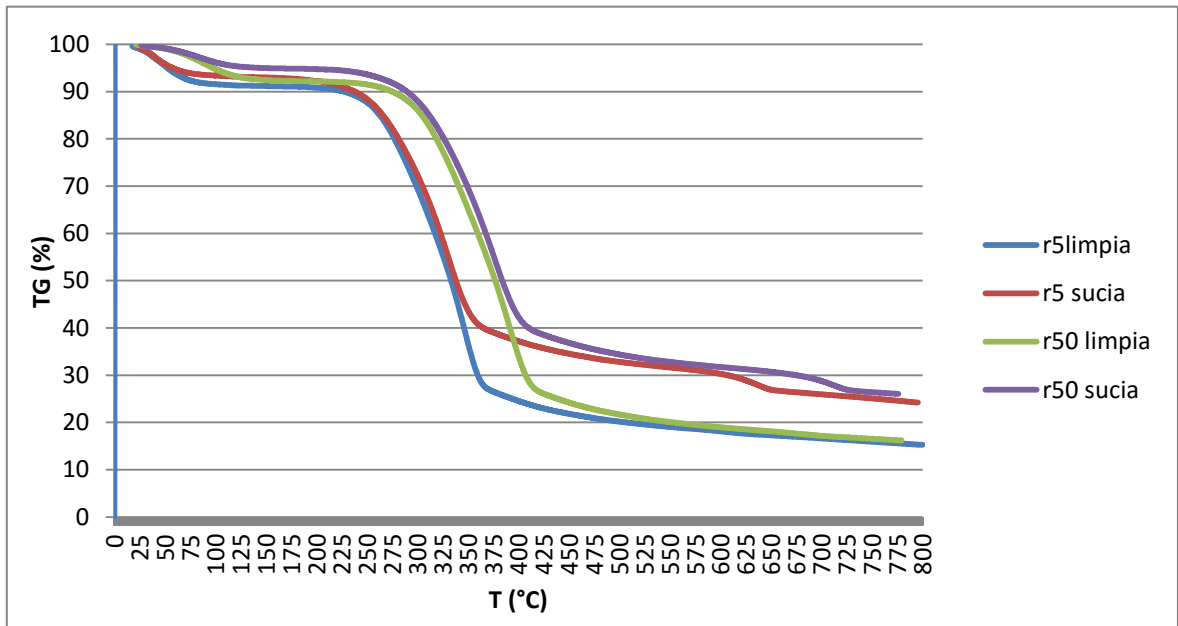


Figura 5.4- comparativa TG para las rampas de calentamiento 5 y 50 °C/min

Es preferible observar la comparativa para una o dos rampas de calentamiento (fig.5.4), debido a que presenta una menor densidad de información, siendo más clara la comparativa. Sin embargo, con la finalidad de reportar todos los datos, se muestra la comparativa de todas las rampas de calentamiento en la figura 5.5.

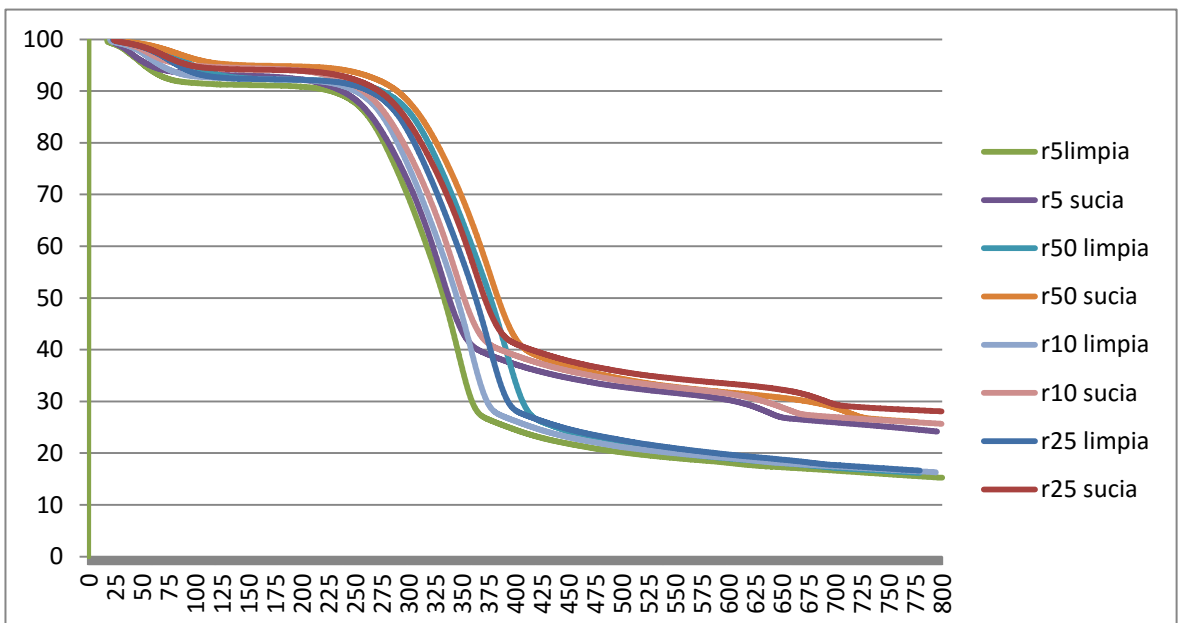


Figura 5.5- comparativa TG para todas las rampas de calentamiento

A continuación la figura 5.6 muestra la comparativa entre la curva DTG en ambas biomásas para dos rampas de calentamiento.

Los resultados obtenidos son análogos a las curvas TG, observándose las siguientes diferencias:

-La muestra sucia posee velocidades de descomposición menores. Esto se debe a que posee un porcentaje de cenizas y materia inerte más elevado, los porcentajes relativos de lignina, celulosa y hemicelulosa teóricamente se reducen.

-En la muestra limpia se diferencian unos hombros que corresponden a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa, a diferencia de la muestra sucia, cuyos picos se superponen. Esto significa que la celulosa que descompone a temperaturas mayores se desplaza ligeramente hacia la temperatura de descomposición de la hemicelulosa en la biomasa sucia.

-En torno a los 220 ° C el material sucio comienza antes la descomposición del material. Esta descomposición corresponde a la lignina, significando que la muestra sucia posee un porcentaje en masa mayor de este componente, pese a que debería ser menor, por tener un elevado porcentaje de materia inerte.

-Existe un componente entre los 650 y 750 ° C observable en el material sucio, y no presente en el material limpio. Esta variación del peso es debida a la descomposición parcial de las cenizas que volatiliza a dichas temperaturas, ya que es el único componente presente en una sola de las biomásas.

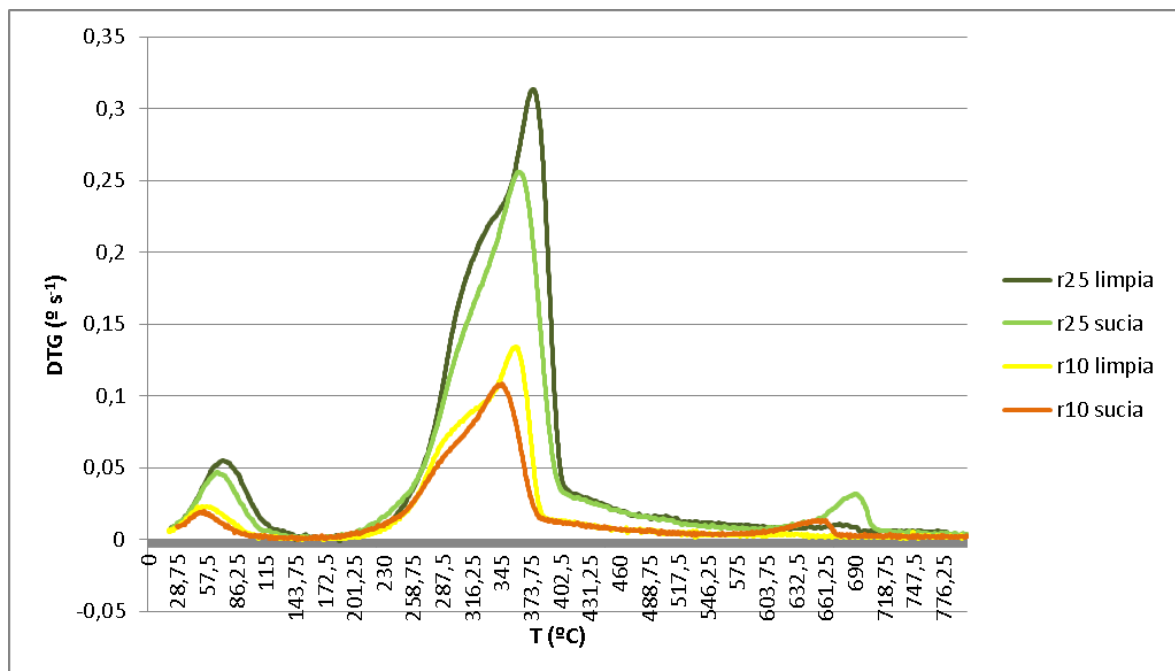


Figura 5.6-Curvas DTG para 10 y 25 °C/min

Al igual que con las curvas TG, en la figura 5.7, se muestran las curvas DTG para todas las rampas de calentamiento utilizadas en los ensayos.

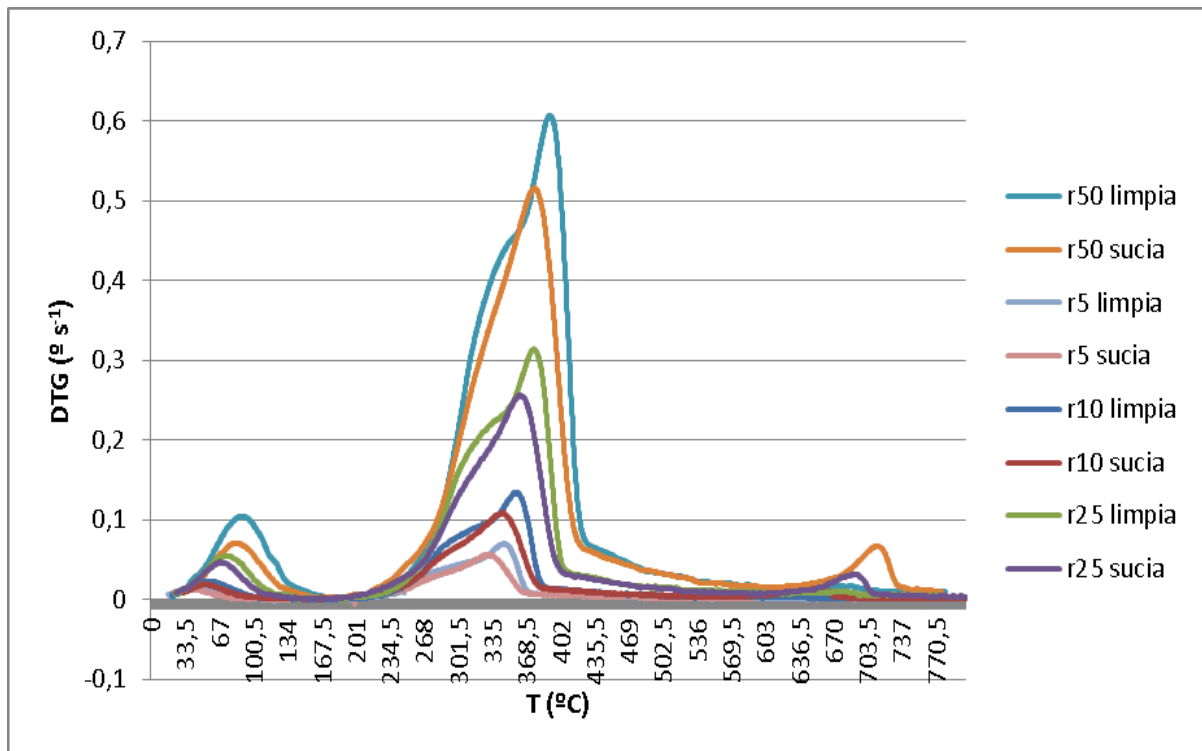


Figura 5.7-Curvas DTG todas

Mediante la comparativa de las curvas TG y DTG para ambas muestras, y de su análisis, podemos sacar las siguientes observaciones:

-Existen 5 zonas diferenciadas en el proceso de descomposición de la biomasa. Primeramente se produce la pérdida de humedad, después se produce la volatilización del material lignocelulósico (intervienen las reacciones de descomposición de la lignina, celulosa y hemicelulosa), y finalmente se produce la descomposición de un componente presente en las cenizas. Esto se ve claramente porque se puede ver 5 valles de descomposición en el DTG, mostrándose 5 componentes descomponiéndose.

-Un efecto catalítico reduce la energía de activación en el proceso de descomposición de un componente, por lo que su descomposición se realiza a temperaturas más bajas donde en condiciones normales aun no habría comenzado a descomponerse. Como consecuencia la celulosa y hemicelulosa se solapan en el DTG.

-Las cenizas no tienen un efecto catalítico global en la muestra sucia, ya que no hay una descomposición significativa a temperaturas más bajas del material lignocelulósico, ni se produce la descomposición prematura de la celulosa, hemicelulosa y lignina de manera apreciable. Esto se deduce al observar que los perfiles termogravimétricos son muy similares.

-Aunque vemos un pequeño efecto catalítico en la descomposición de la celulosa, no podemos considerar un efecto catalítico general en toda la biomasa apreciable como se podría esperar en una catálisis real.

-El compuesto volatilizado entre los 650-750 °C podría tratarse de un compuesto formado por azufre o cloro de acuerdo a los resultados observados en [28]. Los constituyentes presentes en las cenizas y que podrían ser agentes catalíticos son descartados, al no ver procesos catalíticos en todo el material lignocelulósico y con un efecto suficientemente apreciable en las curvas TG y DTG, sin embargo, el cloro y el potasio son solubles en agua, y pueden eliminarse mediante un proceso de lixiviación correcto, lo que explicaría que no apareciesen en la biomasa limpia.[29]

-La descomposición prematura de la biomasa sin lixiviar a 220°C corresponde con la descomposición de la lignina, lo que puede significar un mayor porcentaje en la biomasa sucia.

-Incluso existiendo pequeñas diferencias, ambas biombras corresponden con un mismo esquema cinético de descomposición, ya que presentan formas de descomposición muy similares, observándose curvas de pérdida de peso muy similares en el TG.

5.3 Cálculo de los parámetros cinéticos. Reacción de una sola etapa

Aplicamos los procedimientos recomendados por la ICTAC para la obtención de los parámetros cinéticos. Con ello se obtendrá la dependencia de la E_a con la variación en el grado de conversión α .

La metodología propuesta por la ICTAC se basa en reacciones de un solo paso, eso quiere decir que los valores de E_a se mantendrán moderadamente constantes para todo α .

Los valores α escogidos a los cuales se ha sometido los métodos isoconversionales varían desde 5 hasta 90.

Los valores de E_a se obtienen fijando los valores de α de 5 a 90, aplicándose para las ecuaciones 4.4, 4.6 y 4.7 respectivamente.

La figura 5.8 y 5.9 reflejan las pendientes obtenidas para ambas muestras en uno de los métodos (FWO), omitiendo los gráficos de los métodos restantes en este apartado a causa de dar soluciones similares, y mostrándose en el anexo final de este trabajo (apartado 9)

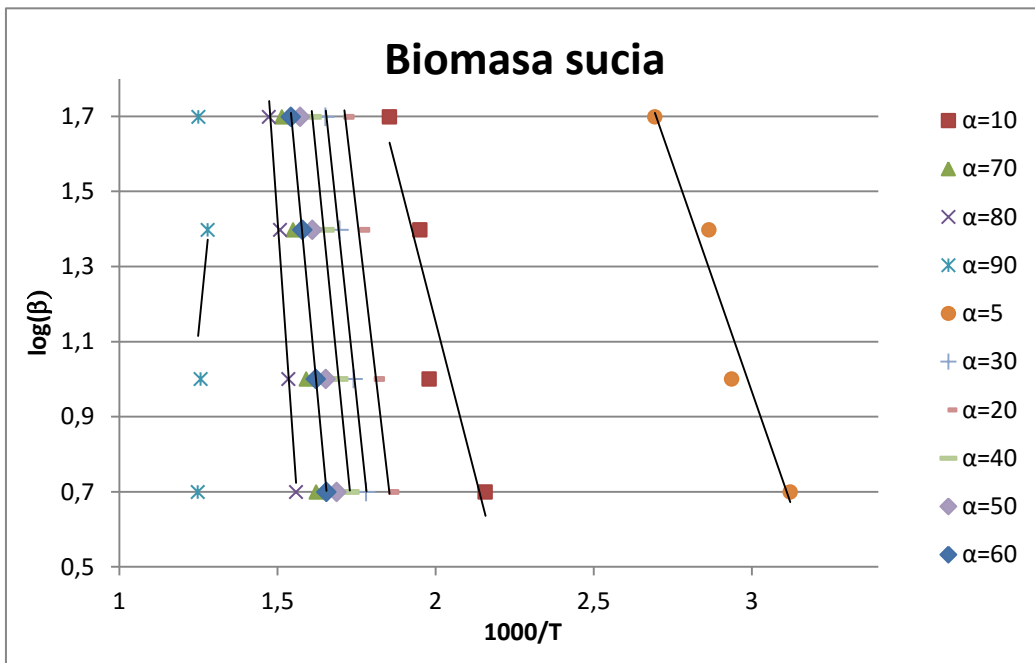


Figura 5.8- Representación gráfica método Flynn-Wall-Ozawa, para la biomasa sucia.

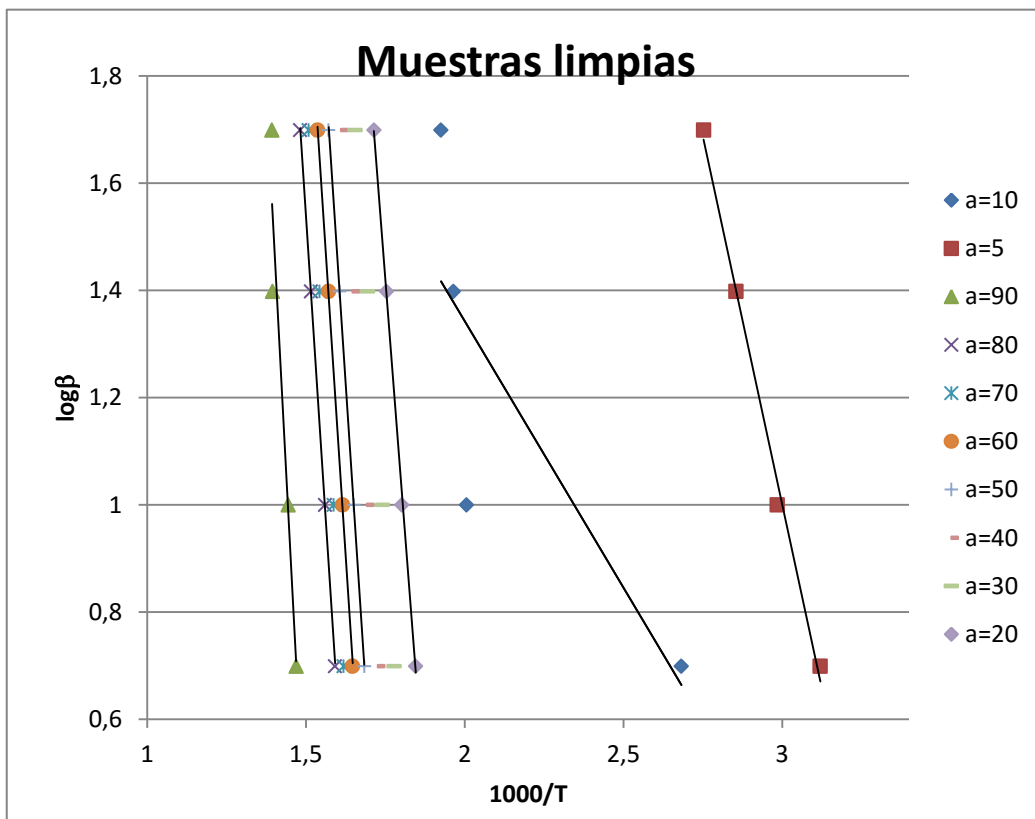


Figura 5.9- Representación gráfica método Flynn-Wall-Ozawa, para la biomasa limpia.

Para dar una idea del tipo de ajuste lineal dado para la obtención de las rectas, se muestra en las figuras 5.10 y 5.11 los valores de E_a obtenidos mediante los métodos cinéticos usados, junto con su coeficiente de determinación R^2 .

Los valores de R^2 son similares para los tres métodos, sin embargo se realizó una gráfica

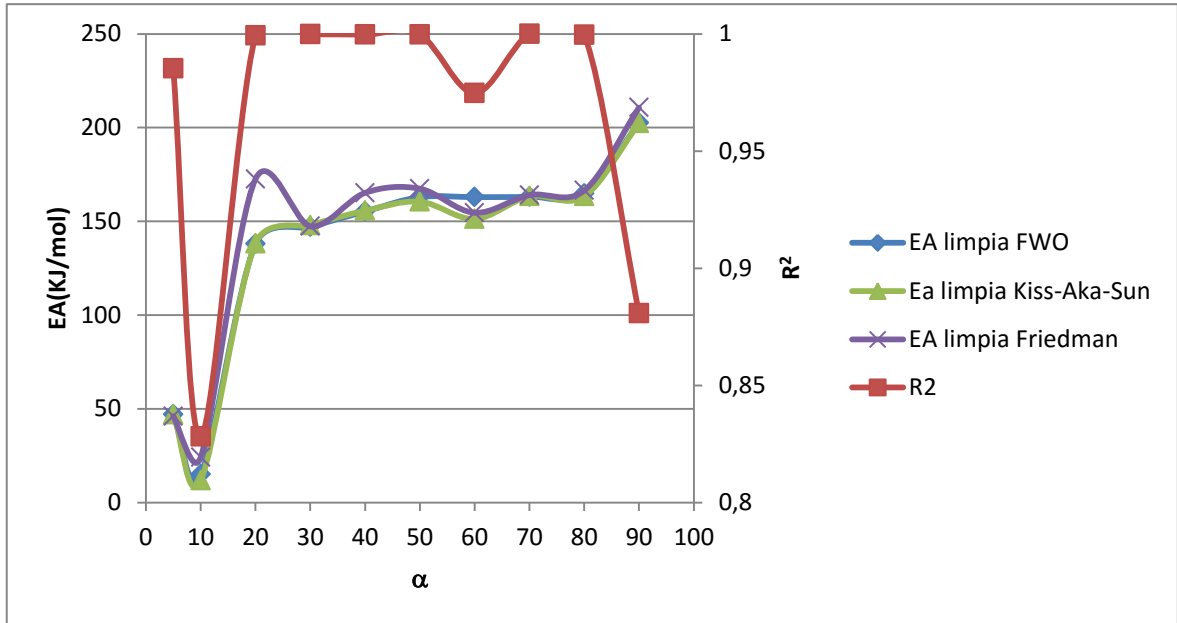


Figura 5.10- E_a obtenida junto con su coeficiente de determinación mediante todos los métodos cinéticos. Biomasa limpia

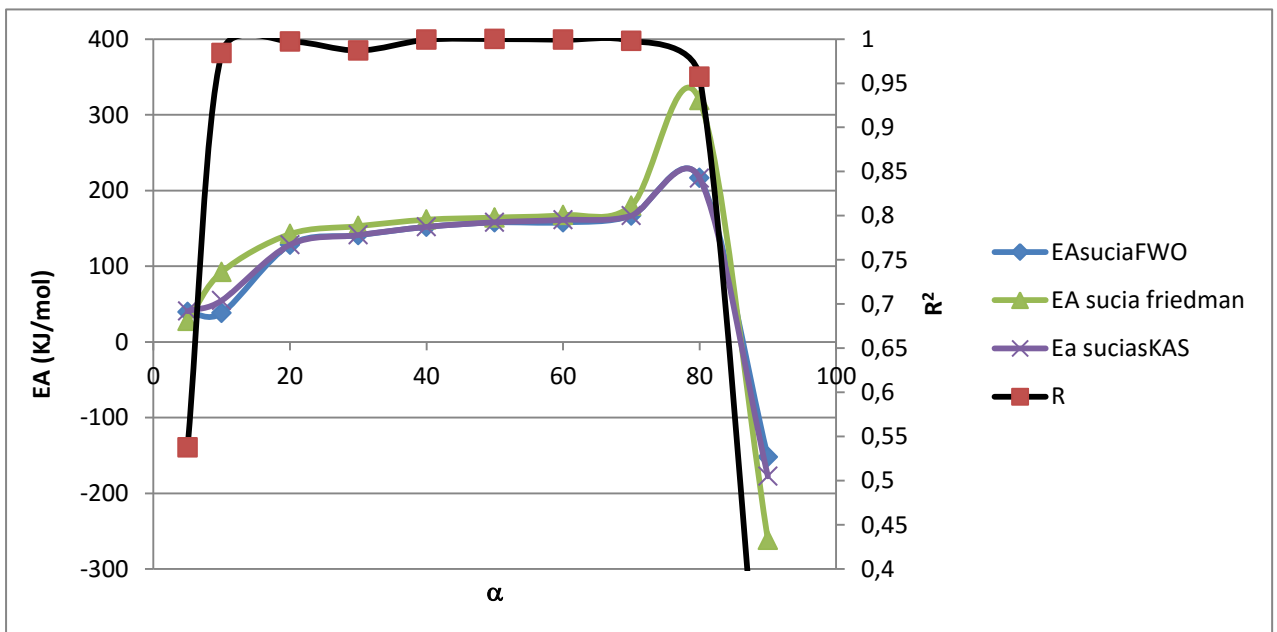


Figura 5.11- E_a obtenida junto con su coeficiente de determinación mediante todos los métodos cinéticos. Biomasa sucia

Con la finalidad de reportar los valores numéricos, ya que mediante gráficas tan grandes es difícil hacerse una idea del rango de valores, los valores numéricos son representados en la tabla 5.2 y 5.3

Tabla 5.2-Valores E_a una sola reacción Biomasa limpia

α	E_a		
	FWO	KAS	Friedman
5	46,899	46,9	46,02
10	15,02	11,76	24,121
20	137,99	138,17	172,565
30	146,978	147,92	147,3
40	155,25	155,07	165,217
50	162,93	160,51	167,43
60	162,93	151,26	154,54
70	163,15	163,37	164,02
80	164,75	163,37	166,42
90	202,47	202,3	210,66

Tabla 5.3- Valores E_a una sola reacción Biomasa sucia

α	E_a		
	FWO	KAS	Friedman
5	39,539	40,591	27,755
10	38,10	54,707	92,22
20	128,272	128,3	142,376
30	140,83	141,10	152,915
40	151,88	151,913	161,443
50	157,791	157,98	164,261
f60	157,791	161,141	167,4369
70	166,719	166,728	179,88
80	216,565	216,147	319,06
90	-151,949	-177,52	-261,453

Como se puede observar no existe una homogeneidad en los valores de la E_a con la variación del grado de conversión, por lo que no es posible utilizar este tipo de metodología para la obtención de los valores de E_a , y mucho menos promediar un valor de E_a para toda la reacción.

Una vez que se ha comprobado la imposibilidad de representar la reacción como si fuera una reacción de un solo paso, deja de tener sentido el cálculo de los siguientes parámetros, sin embargo, por el hecho de finalizar la comparativa se muestra en la figura 5.12 la comparativa de los valores $\ln A$ y E_a para ambas muestras.

La razón de representar el factor preexponencial en forma de logaritmo natural es simplemente para mejorar la claridad expositiva de los datos.

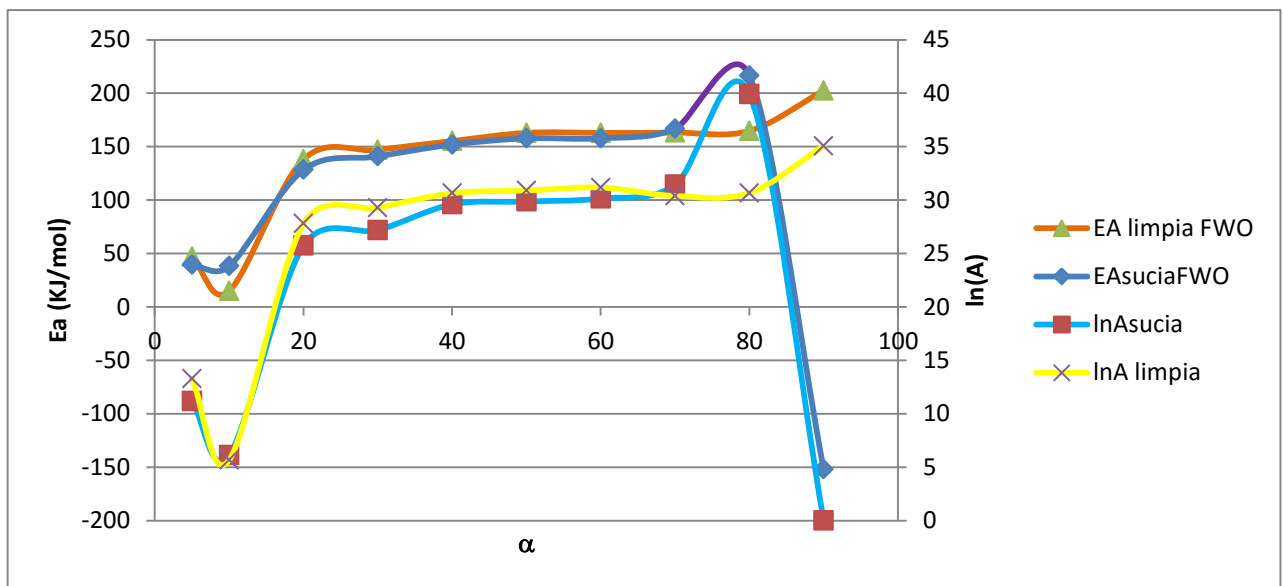


Figura 5.12- Comparativa de E_a y $\ln A$ para ambas biomásas mediante el método FWO

De la comparativa de la figura 5.12 podemos observar la clara variación de la E_a en función del grado de conversión. También otro punto a tener en cuenta, y que será útil en apartados posteriores, es la elevación de la E_a a distintos valores de α para ambas muestras. Ya que se puede ver que la E_a se mantiene relativamente constante hasta que aumenta en el valor $\alpha=80$ para la biomasa sucia y $\alpha=90$ para la biomasa limpia.

Éste será un factor clave en la proposición de un método simple para la obtención de E_a en materiales heterogéneos.

La variación de la E_a en función de α es indicativo que la reacción no se desarrolla en una sola etapa, y no podrán ser aplicados los métodos isoconversionales de forma generalizada.

La variación de E_a sigue un patrón marcado por las zonas identificadas en el apartado 5.2, observando distintas E_a para distintos procesos de volatilización.

-Ambas biomásas están conformadas por los mismos componentes, en distintas fracciones másicas, por lo que su E_a para cada una de las etapas debe ser la misma.

-Existe un desfase en la variación de los valores de la E_a para ambas muestras.

5.3.1 Desfase. Variación de $\alpha(T)$

Una observación derivada de estos resultados del análisis es que la descomposición de los componentes se desfasan siempre entre dos biomásas cualesquiera, a causa de los distintos residuos que quedan tras el ensayo termogravimétrico.

El valor de α es entendido como el porcentaje de conversión del material, referenciado al porcentaje de masa descompuesta (ecuación 5.1), y su derivada se obtiene derivando directamente la ecuación 5.1.

$$\alpha = \frac{100 - W(t)}{100 - W_r}$$

Ecuación 5.1

Siendo W_r la masa residual que no ha descompuesto.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\left(\frac{100 - W(t)}{100 - W_r}\right)}{dt} = \frac{-dW}{dt} \frac{1}{100 - W_r}$$

Ecuación 5.2

Por tanto, si la cantidad de materia inerte es distinta (fig.5.13), los valores de α varían, incluso para dos muestras tan parecidas como las de este estudio.

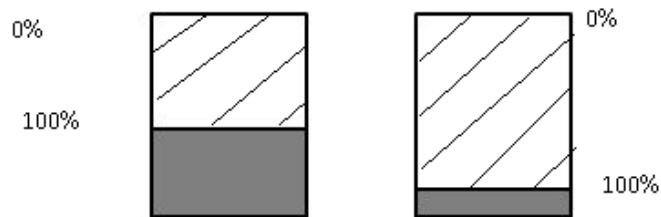


Figura 5.13- Ilustración de la causa del desfase entre dos biomásas

Los valores de $\alpha(T)$ son calculados y comparados para ambas biomásas en una rampa de calentamiento cualquiera, mostrándose en la figura 5.14

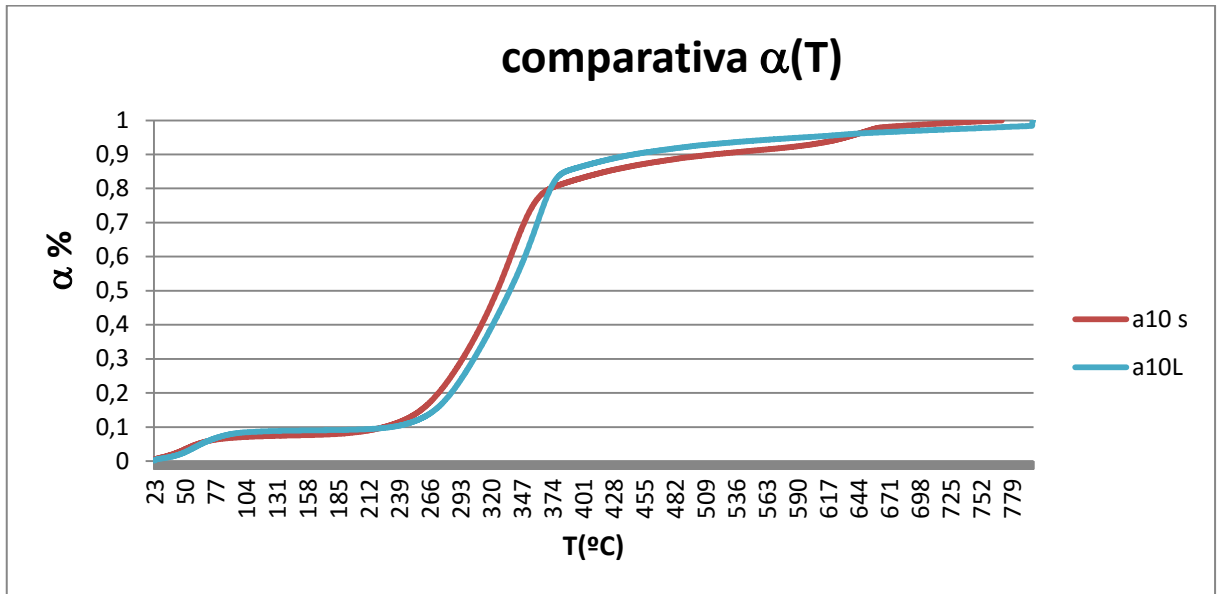


Figura 5.14- Comparativa de la función $\alpha(T)$ para ambas biomazas, rampa de calentamiento $10^\circ \text{C}/\text{min}$

Los desfases se producen siempre que los porcentajes de material residual varíen, por tanto en la comparativa de biomazas de naturaleza distinta este efecto se ve aumentado.

Esto significa que la obtención de los valores de α a los cuales se debe aplicar los métodos isoconversionales siempre deben ser calculados, ya que siempre debe existir este efecto de desfase.

Hay que notar, que si se incluye el efecto del desfase, y sabiendo que la descomposición de la biomasa global es la suma de las descomposiciones de los componentes, es posible que se piense que no se puede aplicar la comparativa entre la $\frac{d\alpha}{dt}$ de la biomasa global y $\frac{d\alpha}{dt}$ del componente por tener distintos residuos, siendo el residuo de la biomasa global las cenizas y el material inerte, y el residuo del componente 0 ya que se descompone en su totalidad, sin embargo, aplicar los métodos isoconversionales a esos casos no afecta a la pendiente la de recta, y por tanto al cálculo de la E_a .

Se puede calcular lo siguiente:

$$\ln\left(\frac{dW(t)\text{biom}}{100 - W_r}\right) = \ln\left(\frac{dW(t)1}{\%w1 - 0}\right) + 0 + 0 \dots$$

Ecuación 5.3

$$\ln(dW(t)\text{biom}) = \ln(100 - W_r) + \ln(A * f(\alpha)) - \ln(\%W1) - \frac{E_a}{R * T}$$

Ecuación 5.4

5.4 Observaciones procesos de una sola etapa

-Los valores de E_a deberán ser calculados para cada componente. Para su cálculo se deberá utilizar el valor de α en donde se produzca su descomposición, ya sea mediante deconvolución o mediante la metodología propuesta en este estudio si ese componente está aislado.

-Se critica la utilización de los métodos isoconversionales para cualquier valor de α , debiendo ser éste calculado previamente

-Cada componente está asociado con un rango de valores de α distinto para cada biomasa ya que existe un desfase a causa de la distinta cantidad de material inerte que posean.

-Los valores de E_a no podrán ser comparados razonadamente sin tener en cuenta el diagrama $\frac{d\alpha}{dt}$ frente a α , a menos que se calculen directamente los valores de E_a para cada componente de forma individual.

-Se plantea una causa que puede responder la elevada varianza obtenida en el cálculo de valores de E_a para las comparativas de varias biomásas, y una posible causa de error poniendo en evidencia la poca exactitud al aplicar los métodos isoconversionales en reacciones heterogéneas.

-Tanto la biomasa sucia como la biomasa limpia están regidas por la misma ecuación cinética, con los mismos tripletes cinéticos. Teniendo en cuenta que solo variarán los porcentajes de los componentes relativamente.

5.5 Deconvolución.

La deconvolución obtenida mediante la ecuación 4.8 nos permite descomponer nuestra curva DTG en cada uno de los componentes, como se muestra en la figura 5.15

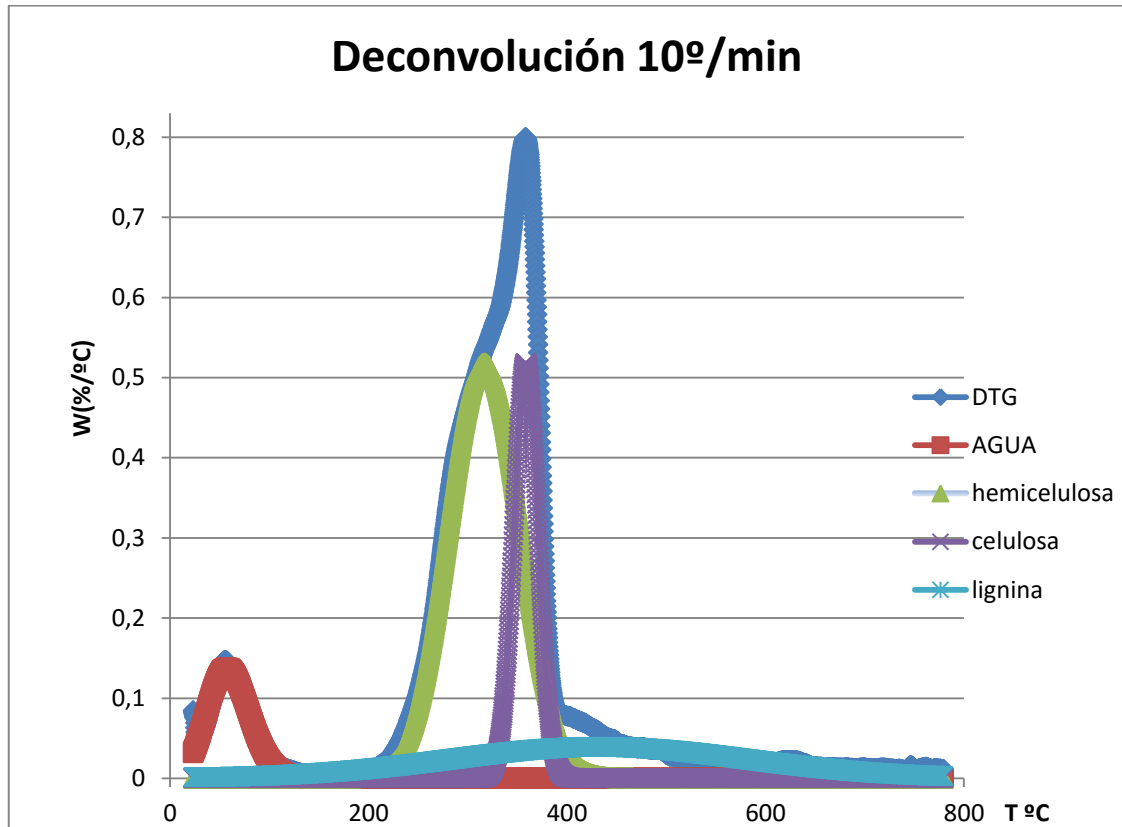


Figura 5.15- Deconvolución DTG biomasa limpia a 10 °C/min

Esto nos permite analizar cada uno de los componentes por separado, al igual que observar la evolución de descomposición de cada componente integrando la función y dando condiciones iniciales. Con ello podemos ver el porcentaje de cada componente presente en la biomasa, o aplicar los métodos isoconversionales a cada componente por separado.

La evolución de cada componente, así como el porcentaje descompuesto total se puede analizar para todas las rampas de calentamiento, mostrando como ejemplo el cálculo de la desvolatilización del agua y de la lignina en la figura 5.14 y 5.15 respectivamente.

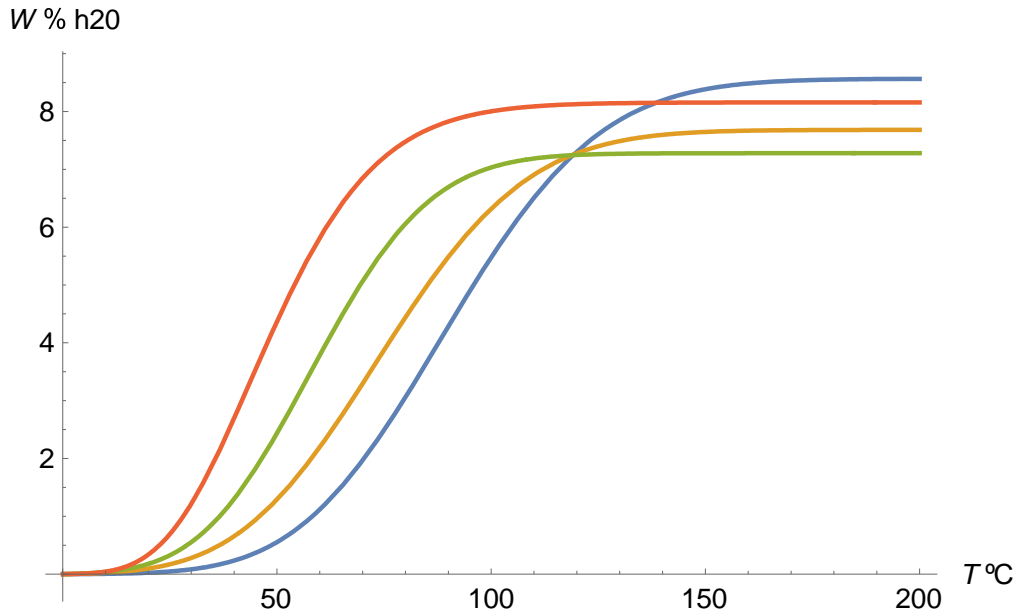


Figura 5.16- Integración función Fraser –Suzuki para la humedad contenida en la biomasa limpia

Podemos observar que hay una pequeña variación en el porcentaje de humedad, oscilando entre el 7% y 8%. Esto es debido a que la cantidad de muestra introducida en la termobalanza es de 10 mg, y pequeñas variaciones en la humedad ambiental al momento de la realización de los ensayos pueden condicionar esta pequeña variación. La forma de conservar la muestra y la reproducibilidad de la termobalanza también pueden ser causas justificadas y probables.

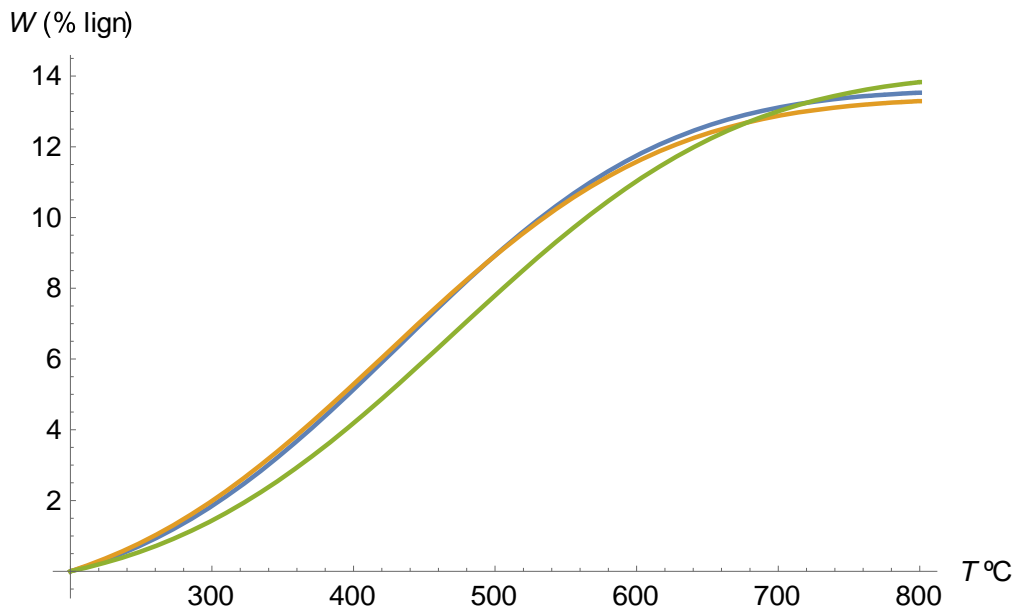


Figura 5.17- Integración función Fraser –Suzuki para la lignina biomasa limpia

5.6 Cálculo de los nuevos tripletes cinéticos. Reacción multi-etapa.

Una vez especificado que nos encontramos ante una reacción heterogénea, se procede a obtener los nuevos parámetros cinéticos.

Los parámetros serán calculados de dos formas, primeramente se aplicará la deconvolución de los distintos componentes, obteniéndose los valores del triplete cinético para cada componente de forma individual. Esto será comparado mediante la aplicación del método citado en el apartado posterior, obteniéndose los valores α en donde se encuentran los componentes aislados, aplicando para dichos valores los métodos isoconversionales.

El proceso de deconvolución se aprovechará para comparar los distintos componentes que conforman las biomásas, y obtener así más información [30].

5.7 Cálculo mediante función Fraser-Suzuki.

A diferencia del apartado 5.5 en este caso usaremos el método de la deconvolución para aplicar los métodos isoconversionales.

Teniendo las ecuaciones 4.8 y 4.10 se obtienen los valores de los parámetros h , s , p y w mediante regresión no lineal, obteniéndose simulaciones de las curvas DTG. (Valores recogidos en el anexo final)

Una vez obtenidos los parámetros se procede a realizar la integración obteniéndose la ecuación 4.9 con las condiciones iniciales propias de cada componente mostrada en la tabla 4.3

Mediante estas dos ecuaciones podemos obtener el modelo de reacción y continuar directamente a la simulación, sin embargo, se van a reportar la comparativa de las curvas porque dan información respecto a los porcentajes de los compuestos y la temperatura de descomposición.

Debido a que el contenido en residuo final es distinto, el porcentaje de cada componente también lo será, pudiendo ver la comparativa de dichos componentes en las figuras 5.16, 5.17 y 5.18

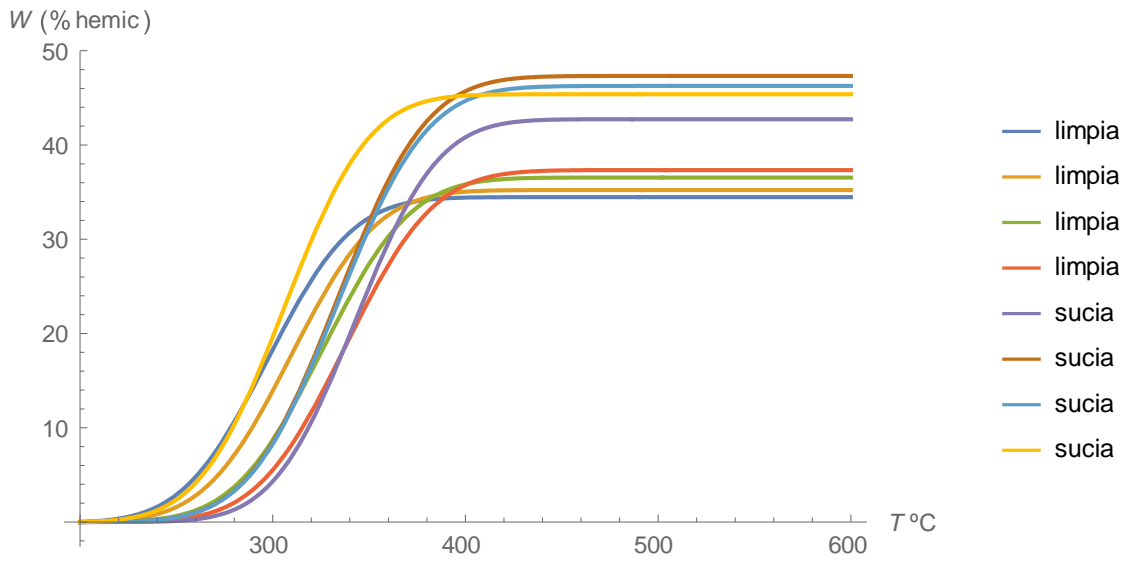


Figura 5.18- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de Hemicelulosa ambas biomásas

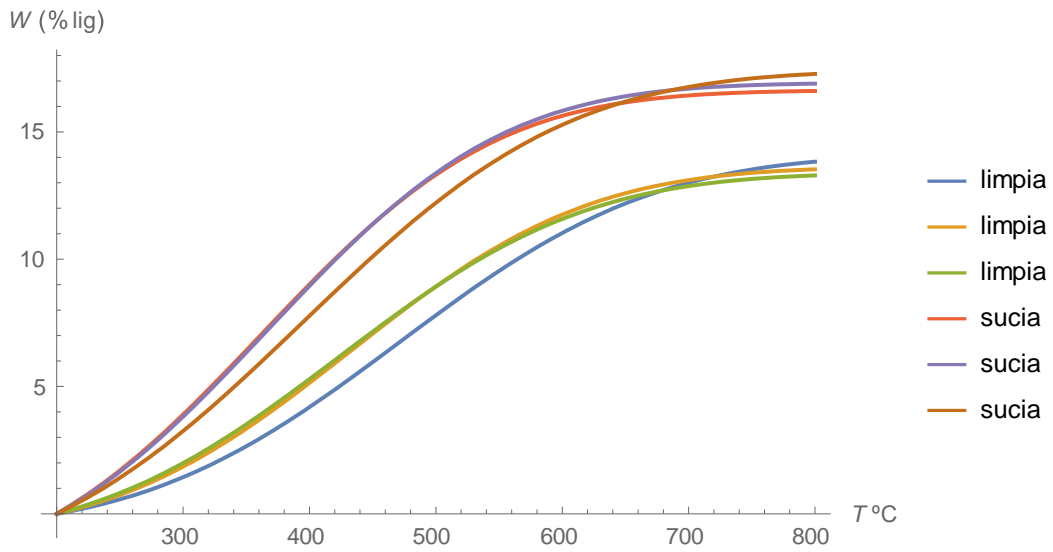


Figura 5.19- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de Lignina ambas biomásas

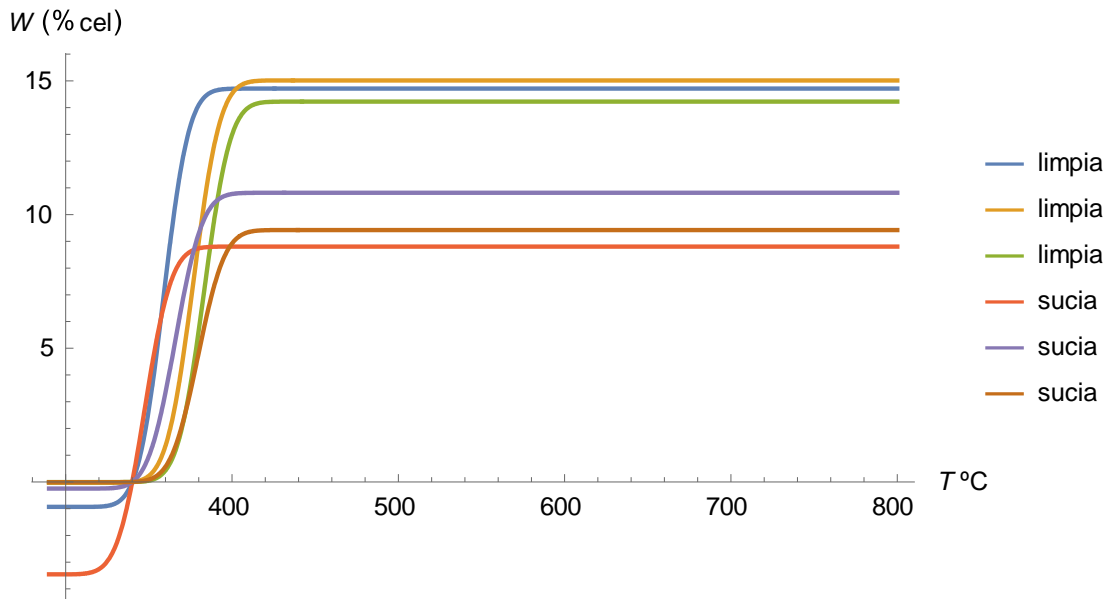


Figura 5.20- Integración Fraser-Suzuki. Porcentaje de celulosa ambas biomosas

Los porcentajes de los componentes mayoritarios presentes en cada una de nuestras biomosas los podemos obtener de las figuras 5.18 ,5.19, 5.20, ya que consideramos que se ha producido la desvolatilización de todo el material lignocelulósico.

De las anteriores imágenes obtenemos dos conclusiones:

-Lógicamente hay mayor porcentaje de celulosa y hemicelulosa en la biomasa limpia, ya que posee menor cantidad de material inerte, sin embargo, la biomasa sucia posee mayor contenido de lignina. Esto significa que la fracción 6 eliminada en el apartado 4.6 y el proceso de lixiviación deben haber eliminado lignina.

-Otro punto a tener en cuenta es que las condiciones iniciales varían en las curvas de la celulosa, observándose que varias curvas presentan temperaturas de inicio de descomposición distintas. Esto apoyaría las referencias bibliográficas que defienden la complicada estructura de este componente y la controversia que existe en torno a dicho componente.[31]

Podemos observar mejor la variación de descomposición de la celulosa frente a la temperatura mediante la ecuación 4.9 para una rampa de calentamiento dada. (Figura 5.21)

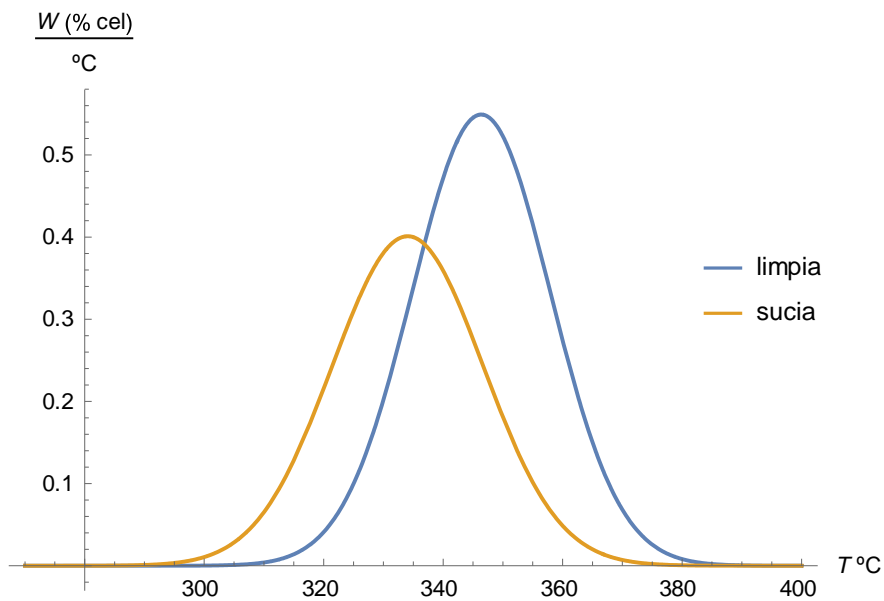


Figura 5.21- Fraser Suzuki. Descomposición celulosa ambas biomosas. 10°C/min

Una descomposición prematura de la celulosa supone que la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa se aproximen, desplazándose el pico de la celulosa hacia temperaturas inferiores en el DTG, no pudiéndose observar los dos hombros y superponiéndose en un rango de temperaturas tan pequeño que la descomposición conjunta solo forme un solo pico en el DTG

Esto explica la superposición de picos en el DTG para la biomasa sucia, siendo posible un pequeño efecto catalizador de las cenizas, o un modelo de reacción más complejo de lo pensado inicialmente para la celulosa.

Por último mostramos la descomposición de las cenizas para la biomasa sucia en la figura 5.22, siendo indetectable los porcentajes para la biomasa limpia.

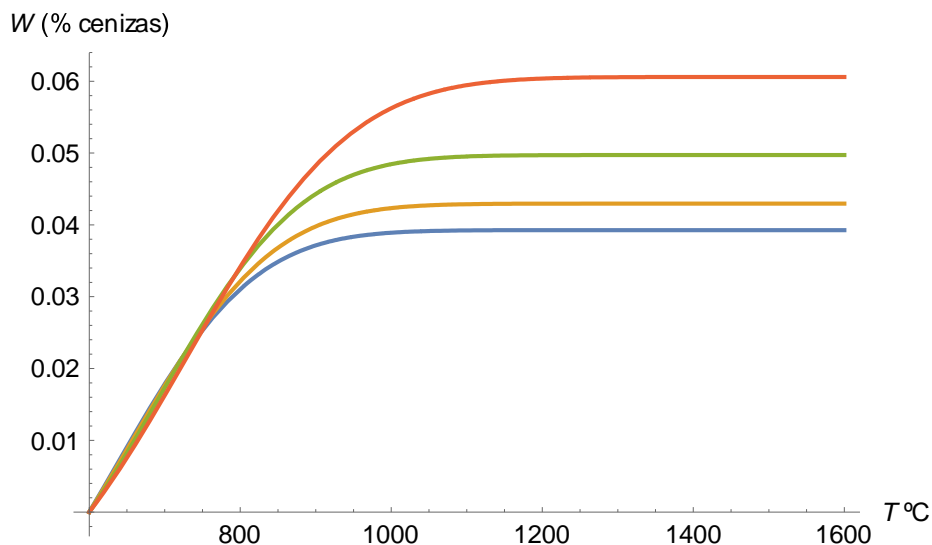


Figura 5.22- Integración Fraser Suzuki. Porcentaje de cenizas, todas las rampas de calentamiento

Una vez que tenemos las curvas TG y DTG para cada uno de los componentes mediante el proceso de deconvolución, al igual que el porcentaje total descompuesto, es fácil obtener los valores de α y su derivada. Calculándose el grado de conversión para la lignina como ejemplo en la ecuación 5.1

$$\alpha_{lig} = \frac{13 - W(t)}{13 - 0}$$

Ecuación 5.1

Siendo $W(t)$ la integral de la función Fraser Suzuki.

Esto nos permitirá aplicar los métodos isoconversionales a cada una de los componentes por separado. Los valores calculados de E_a serán obtenidos y comparados con la metodología propuesta en el siguiente apartado.

Los datos obtenidos en este apartado son recogidos en la tabla 7.1, mostrada a continuación.

Tabla 5.4- Porcentajes de los componentes que intervienen en la descomposición, mediante deconvolución

Biomasa Limpia		Biomasa sucia	
% humedad	8	% humedad	8
% celulosa	15	% celulosa	10
%hemicelulosa	46	%hemicelulosa	35
%lignina	13	%lignina	17
%cenizas	-	%cenizas	0.05
To celulosa	290-310°C	To celulosa	330-340°C

Siendo T_o celulosa la temperatura de inicio de descomposición de la celulosa.

5.8 Metodología propuesta

En este apartado se propone el cálculo de las energías de activación por discriminación, aplicando los métodos isoconversionales para aquellos valores de α donde se descomponga únicamente el componente a analizar, es decir, donde no exista solapamiento de descomposiciones.

En este apartado se comparan los valores de E_a y factor preexponencial calculados mediante este procedimiento y la deconvolución.

Como se puede observar en la figura 5.23 existen zonas donde se está produciendo una única descomposición, analizar estos valores α y aplicar los métodos isoconversionales para dichos valores es exactamente lo que se propone.

Solo se calcula la E_a para cada componente una vez, ya que ambas biomásas van a reportar los mismos valores.

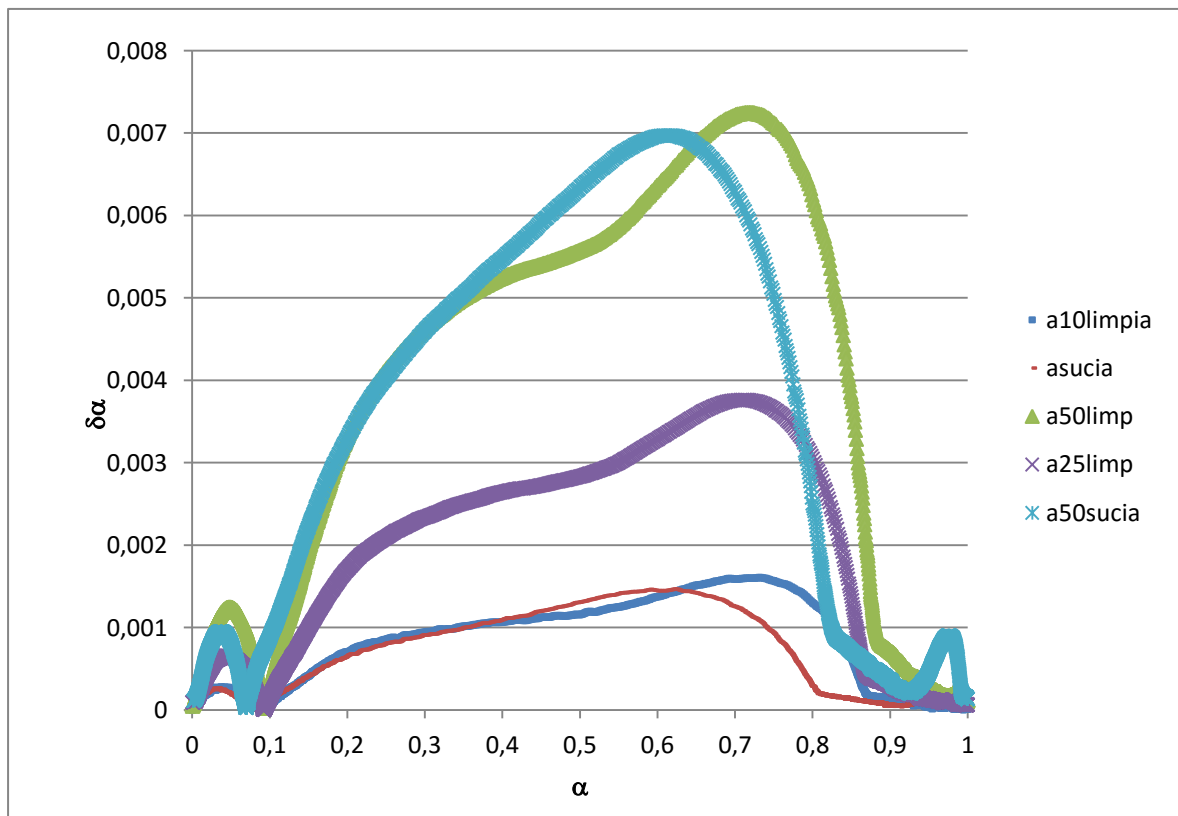


Figura 5.23--Representación $\frac{d\alpha}{dt}$ vs α para ambas biomásas, a varias rampas de calentamiento

La humedad, las cenizas y la lignina poseen zonas en donde prácticamente se encuentran solas, sin embargo, la celulosa y la hemicelulosa son zonas complicadas.

La hemicelulosa está siempre en contacto con la lignina a temperaturas inferiores a los 300° C, y la celulosa también para sus correspondientes temperaturas.

Para el cálculo de la hemicelulosa figura 5.15 ha sido tomada como referencia, buscando una zona donde la celulosa aún no ha comenzado a descomponerse. Esto ya estrecha mucho el rango, ya que si se observa la función α (T) en la figura 5.14 eso sucede sobre un valor de α igual a 20, teniendo en cuenta que para valores de α inferiores a 10 ya nos encontramos en la descomposición del agua.

En la zona de valores entre 10 y 20 la hemicelulosa se descompone junto a la lignina, sin embargo, hay que tener en cuenta que en esta temperatura la aportación de la lignina a la descomposición total es varios órdenes de magnitud inferior a la aportación de la hemicelulosa, pudiéndose aplicar el método.

El mismo procedimiento se realiza con mayor dificultad para la celulosa, estrechando aún más el rango de valores de α .

A continuación se muestran los valores de E_a para cada componente y el rango de valores de α donde se ha aplicado la metodología (tabla 5.5).

Los valores de E_a para cada componente han sido comparados con los valores mostrados por la literatura [32], aplicándose para ambas muestras, y utilizándose todos los métodos isoconversionales aplicados en este apartado.

Tabla 5.5- Valores de E_a para cada componente según la metodología propuesta

Componente	E_a (kJ/mol)	Rango α	R^2
Humedad	40,52-46,024	3,33-4	0,9308
Hemicelulosa	114,57-118,68	10,78-11	0,9912
Celulosa	165,8-173,9	76-79	0,999
Lignina	43-65	84-88 (sucia)	0,87
Cenizas	278,24-281,33	96,5-96,8 (sucia)	0,822

Los valores obtenidos por la metodología propuesta como por el proceso de deconvolución son similares, y serán estos los utilizados en el proceso de simulación.

5.9 Simulación

Por último se procede a realizar la simulación de las biomásas estudiadas en el presente trabajo, aplicando los parámetros cinéticos obtenidos en este apartado (Tabla 5.5) y las ecuaciones obtenidas y recogidas en el apartado de metodología.

Todas las ecuaciones y parámetros son descritos en el anexo encontrado al final del trabajo, mostrándose en este apartado los resultados gráficos obtenidos.

El cálculo de las funciones se realizará de modo que inicialmente se obtenga la ecuación de cada componente individual utilizando las condiciones iniciales usadas durante la deconvolución (Tabla 4.3), y posteriormente se calcula la curva TG de la biomasa global. Para finalizar se obtendrá la derivada para simular la curva DTG de cada biomasa.

Los valores de E_a admitirán pequeñas variaciones que permitan ajustar más correctamente la ecuación si sus valores son muy próximos a los originales.

5.9.1 Humedad

La función obtenida mediante la ecuación 4.13 se ajusta prácticamente a las curvas de descomposición del agua, sin embargo comienza un poco antes por lo que la E_a es levemente inferior a la que debería ser (véase anexo).

El valor de 47287 J/mol de E_a se modificó hasta el valor de 50000 J/mol considerando una variación muy leve del valor de la E_a .

El orden de reacción se ajusta por regresión lineal. Los valores de los parámetros son recogidos en el anexo 7.3.1, mostrándose en la siguiente figura la función para las rampas de calentamiento límites.

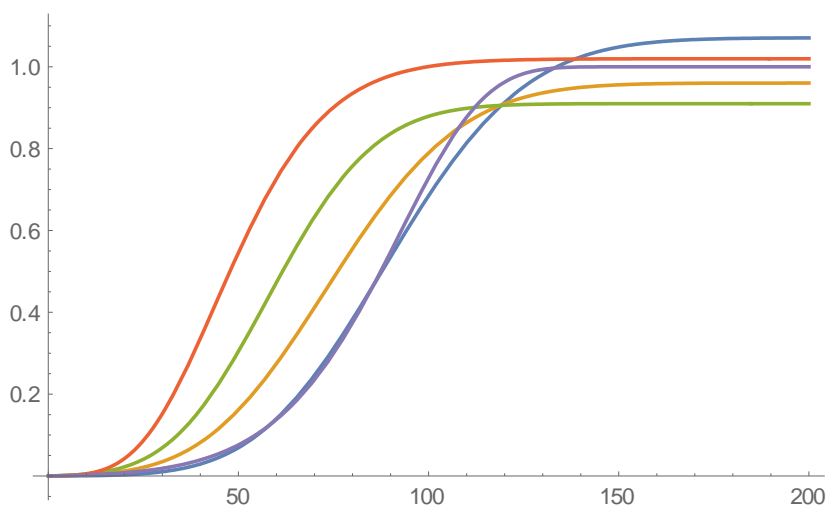


Figura 5.24-Simulación $\alpha(T)$ humedad

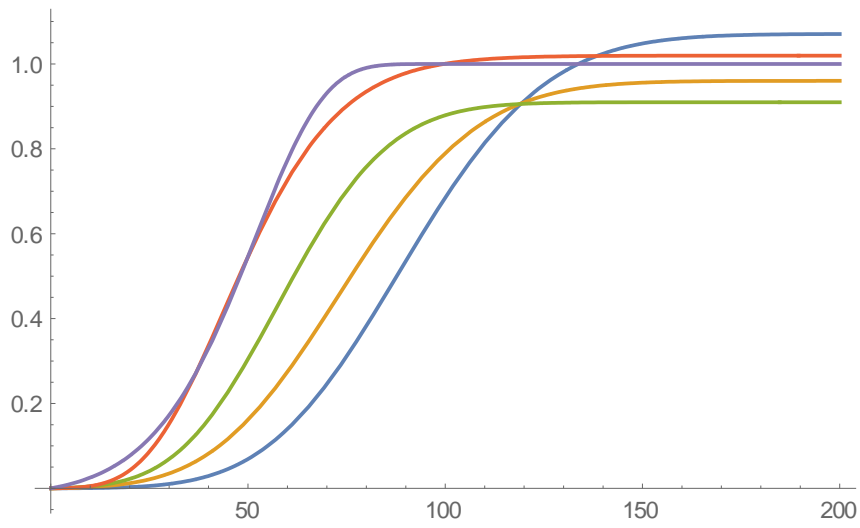


Figura 5.25- $\alpha(T)$ humedad modificado para 5 y 50°C/min

5.9.2 Hemicelulosa

Aplicamos el mismo procedimiento. Los valores de los parámetros y ecuaciones se muestran en el anexo 7.3.2

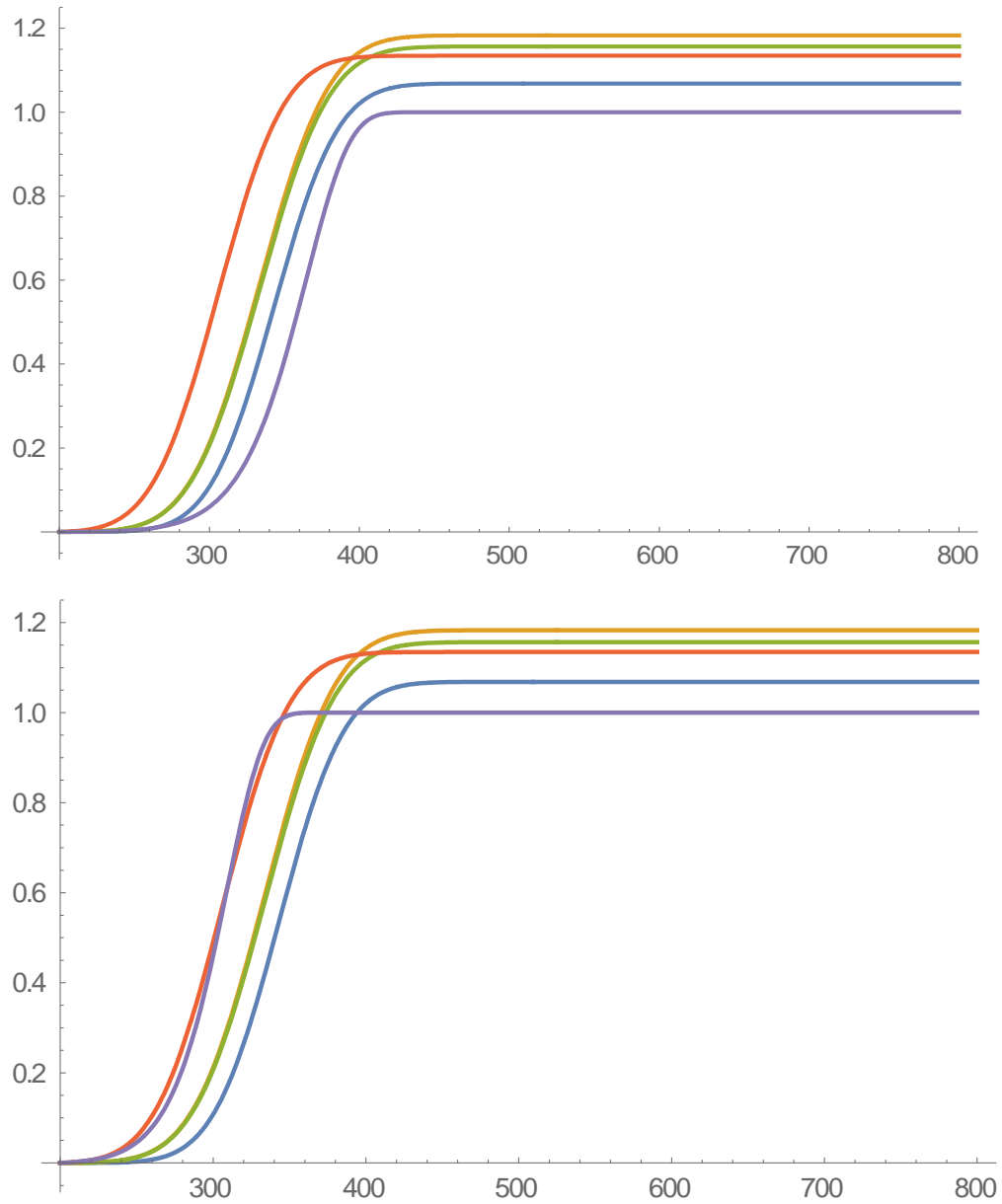


Figura 5.26- $\alpha(T)$ hemicelulosa para 5 y 50°C/min

5.9.3 Lignina

Aplicamos el mismo procedimiento. Los valores de los parámetros y ecuaciones se muestran en el anexo 7.3.3

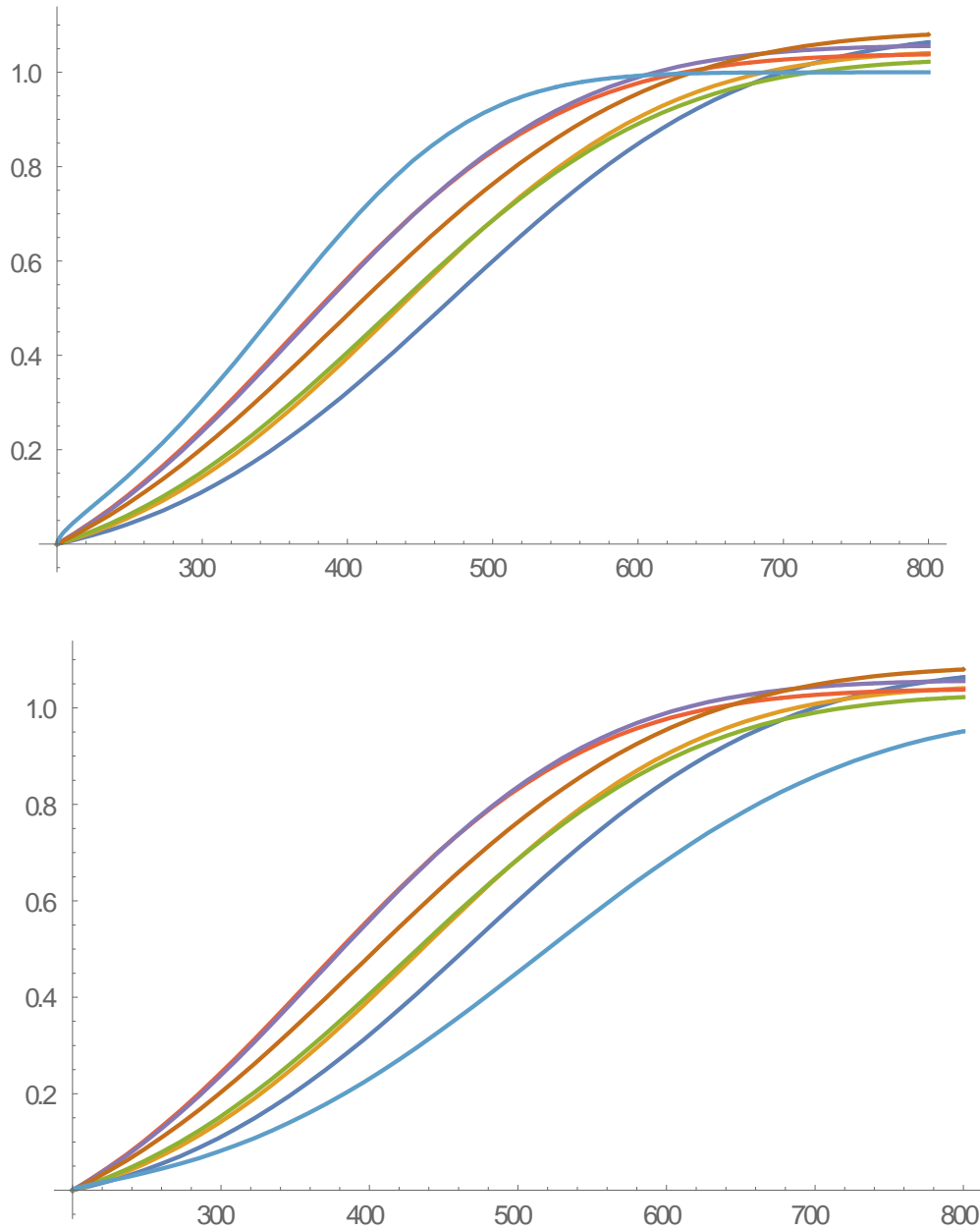


Figura 5.27- $\alpha(T)$ lignina para 5 y 50°C/min

5.9.4 Celulosa

Para evitar el problema de las condiciones iniciales, en donde la temperatura de inicio de descomposición varía para la celulosa en ambas biomásas, evitaremos utilizar el método de integración, aprovechando el método de Avrami.

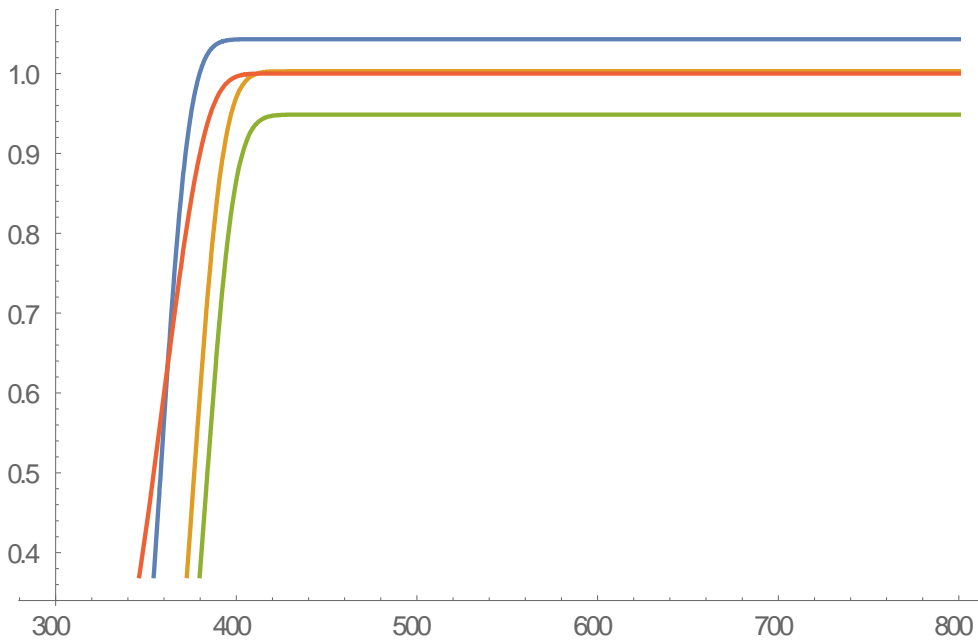
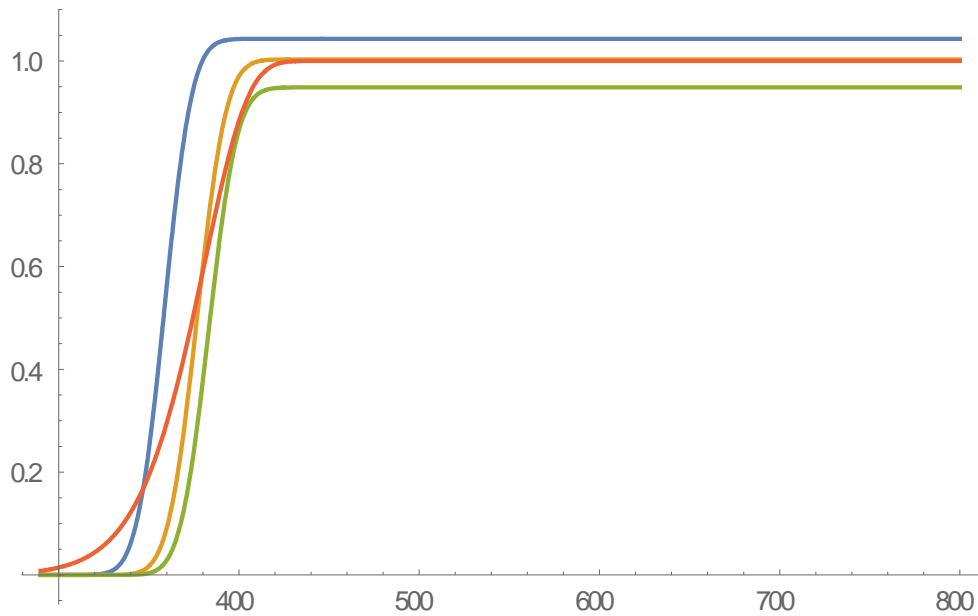


Figura 5.28-- $\alpha(T)$ celulosa para 5 y 50°C/min

5.9.5 Cenizas

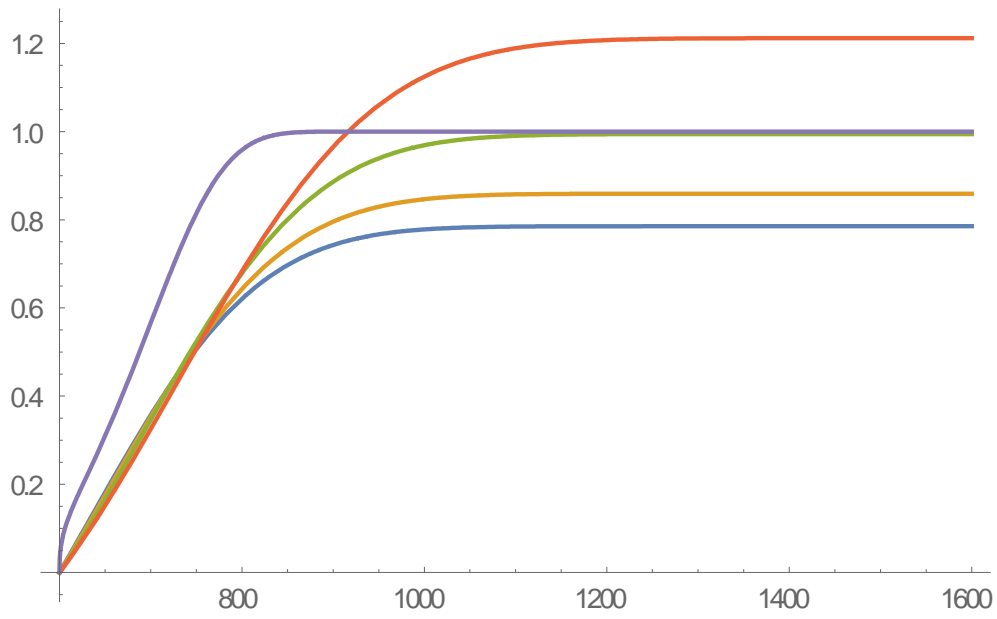
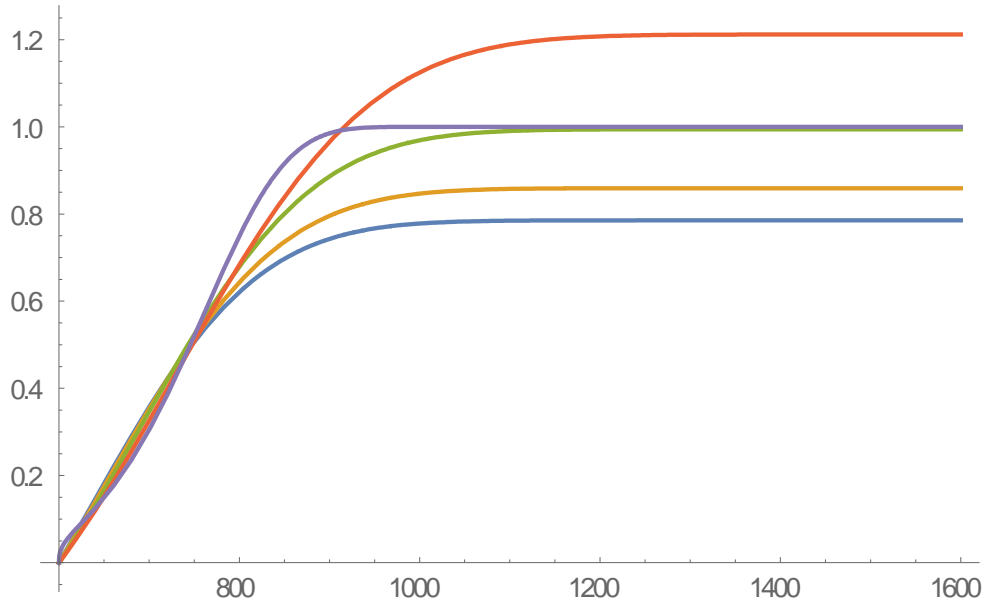


Figura 5.29- $\alpha(T)$ cenizas para 5 y $50^\circ\text{C}/\text{min}$

Para finalizar se procedió al cálculo de la DTG simulada, derivando la función $\alpha(T)$ de cada componente. Su derivación se puede observar en el anexo.

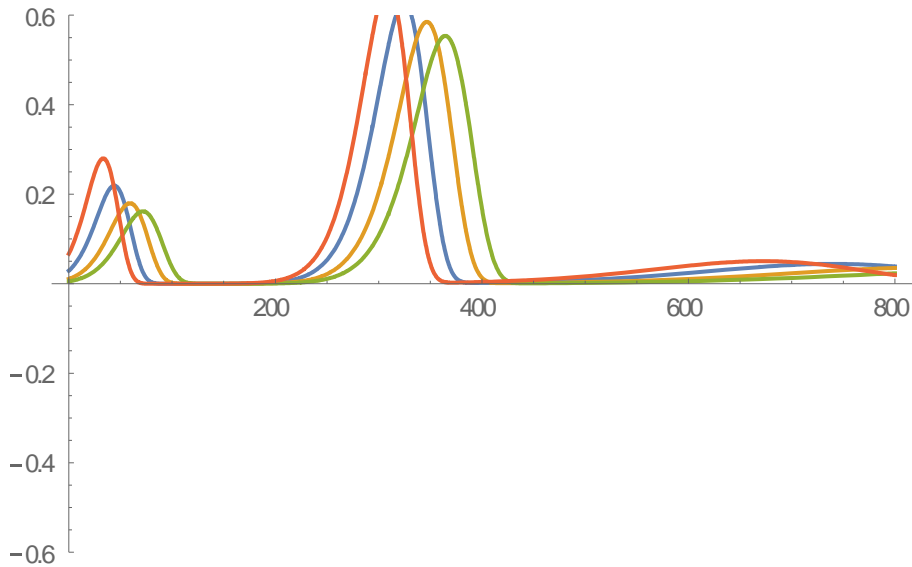


Figura 5.30-Simulación DTG para las cuatro rampas de calentamiento

La curva DTG se consiguió finalmente al multiplicar el porcentaje de cada componente por la derivada de su función $\alpha(T)$, pudiendo comprobar que aproximadamente hemos obtenido unos resultados correctos.

Como resumen final se muestran los valores necesarios para el cálculo de la simulación en la siguiente tabla 5.6:

Tabla 5.6-Resumen parámetros cinéticos

Componente	Porcentaje biomasa limpia	Porcentaje biomasa sucia	Ea (kJ/mol)	lnA	n
Humedad	8%	8%	40,52-46,024	$10^{5,7636}$	1
Hemicelulosa	46%	35%	114,57-118,68	$10^{8,0774}$	1
Celulosa	15%	10%	165,8-173,9	$10^{12,6989}$	1
Lignina	13%	17%	43-65	$10^{0,69897}$	0,63
cenizas	-	0.05%	278,24-281,33	$10^{12,350}$	0,39

6 Conclusiones finales

-Se ha propuesto una breve metodología para la obtención de los parámetros cinéticos sin recurrir al proceso de deconvolución, no siendo ésta su principal finalidad, sino aclarar la aplicabilidad de los procesos isconversionales en los materiales heterogéneos de forma general.

-Se ha determinado la pobre eficacia de representar una biomasa mediante un solo valor de energía de activación, y la imposibilidad de aplicar los métodos isoconversionales a cualquier grado de descomposición.

-Se han proporcionado unas pautas para la comparación de distintos materiales heterogéneos, dando ciertas ideas de por qué hay una elevada varianza y una gran tasa de error en los resultados de termogravimetría.

-Se ha comprobado la complejidad de la estructura de la celulosa descrita en la literatura, y se ha observado un efecto levemente catalítico debido a las cenizas tras analizar su descomposición.

-A nivel teórico, considero que la biomasa no debería ser tratada mediante procesos de lixiviación para la publicación y análisis cinético mediante termogravimetría. Esto es debido a que la lixiviación no solo elimina fases que quedarían ocultas como la descomposición de las cenizas (y que no desaparecen por completo, ya que su porcentaje solo se reduce), sino que también modifica la concentración de lignina, y modifica la temperatura inicial de descomposición de la celulosa, siendo estos los componentes mayoritarios.

-A nivel práctico, considero la utilización de la biomasa sin lixiviar más aconsejable, con un gran condicionante:

La eliminación del material inerte mediante la lixiviación puede permitir tener un material más rico en generación de volátiles, sin embargo, con el proceso de lixiviación se pierden componentes presentes en las cenizas así como lignina, pudiendo generar un biochar de peor calidad, y perdiendo material energético en la etapa de lixiviación.

Sin embargo, la utilización de material sin lixiviar debería tener un buen control del tiempo de residencia y del grado de conversión del material. La principal razón es optimizar la descomposición del material lignocelulósico pero evitar la descomposición de las cenizas, que en función de la cantidad de tierra introducida en el reactor puede ser perjudicial no solo para el reactor, sino también por la ética de realizar un proyecto de gestión de residuos sostenible cuando se están generando algún tipo de gas que por su desconocimiento podría ser perjudicial medioambientalmente.

-Se ha mostrado que ambas biomazas pueden ser descritas mediante una sola ecuación cinética, ya que al estar compuestas de los mismos componentes solo varían las fracciones másicas de cada uno de estos. Esto refuerza la idea de que no es necesaria un proceso de pretratamiento para la realización de un ensayo cinético a una biomasa.

-Se ofrece un análisis que critica la utilización de órdenes de reacción inferiores a 1

7 Anexos

Las operaciones recogidas en el anexo son tablas de parámetros, resultados de funciones y código de Wolfram Mathematica 10.1

7.1 Parámetros h,s,p w,Fraser-Suzuki

.Biomasa limpia

β	componente	parámetros	
		H	0,12389128
	agua	S	0,07529636
		P	88,2360394
		W	64,886311
		H	0,50702225
	hemicel.	S	0,000001
50		P	342,90534
		W	79,1810965
		H	0,45814091
	celulosa	S	0,0004
		P	383,193389
		W	29,1808981
		H	0,05426298
	lignina	S	0,00002
		P	512,069404
		W	393,040148
		H	0,11586531
	agua	S	0,07529636
		P	73,0071766
		W	62,2200293
		H	0,50666193
	hemicel.	S	0,000001
25		P	333,539671
		W	85,900105
		H	0,47544056
	celulosa	S	0,0004
		P	376,804021
		W	29,72913
		H	0,03703128
	lignina	S	0,00002
		P	470,970504
		W	375,063109
		H	0,13741002
	agua	S	0,07529636
		P	57,5570491
		W	49,719017
		H	0,51766067
	hemicel.	S	0,000001

10		P	316,982263
		W	83,2876807
		H	0,51792964
	celulosa	S	0,0004
		P	358,766072
		W	28,3887097
		H	0,03899034
	lignina	S	0,00002
		P	432,356023
		W	349,596429
		H	0,17
	agua	S	0,26
		P	44
		W	44
		H	0,52343562
	hemicel.	S	0,000001
5		P	305,850053
		W	81,5510967
		H	0,54915163
	celulosa	S	0,0004
		P	346,370236
		W	27,2422335
		H	0,03758935
	lignina	S	0,00002
		P	423,639896
		W	361,880473

.biomasa sucia

β	componente	parámetros	
		H	0,10448194
	agua	S	0,0003
		P	86,9604196
		W	64,6448605
		H	0,41212162
	hemicelu.	S	0,00003
		P	337,764734
		W	85,1469159
		H	0,29676774
50	celulosa	S	0,00044099
		P	379,559645
		W	29,8627984
		H	0,05072417
	lignina	S	0,00030027
		P	438,21374
		W	395,554386
		H	0,00018355
	cenizas	P	728,95735
		S	0,00251515

		W	401,131121
		H	0,11996025
	agua	S	0,0003
		P	72,1059893
		W	47,5455616
		H	0,4039971
	hemicelu.	S	0,00003
		P	325,76342
		W	85,0213532
		H	0,34197677
25	celulosa	S	0,00044099
		P	365,899298
		W	30,4004841
		H	0,0475995
	lignina	S	0,00030027
		P	394,559233
		W	390,974975
		H	0,00018355
	cenizas	P	691,553149
		S	0,00251515
		W	348,81132
		H	0,13432296
	agua	S	0,0003
		P	55,8217867
		W	44,9277648
		H	0,39946784
	hemicelu.	S	0,00003
		P	309,359664
		W	83,0143801
10		H	0,38284791
	celulosa	S	0,00044099
		P	347,374595
		W	30,090787
		H	0,05274053
	lignina	S	0,00030027
		P	366,928482
		W	345,949673
		H	0,00018355
	cenizas	P	656,764985
		S	0,00251515
		W	344,362587
		H	0,1344083
	agua	S	0,0003
		P	46,1200895
		W	46,2240293
		H	0,39814829
	hemicelu.	S	0,00003
		P	297,229303
		W	81,566506
5		H	0,4010167
	celulosa	S	0,00044099
		P	334,074016

		W	29,7328609
		H	0,05237644
	lignina	S	0,00030027
		P	361,150974
		W	345,954859
		H	0,00018355
	cenizas	P	635,396632
		S	0,00251515
		W	337,331251

7.2 Funciones deconvolución

Se muestra la solución de la integración de la función Fraser-Suzuki para las cuatro condiciones iniciales:

7.2.1 Lignina y Hemicelulosa

$$\text{DSolve} \left[\left\{ w'[T] == Z * e^{\frac{-\text{Log}[2]*\text{Log}\left[1+2*q*\frac{T-r}{l}\right]^2}{q^2}}, w[200] == 0 \right\}, w[T], T \right]$$

$$w[T] \rightarrow \frac{1}{4} e^{\frac{q^2}{\text{Log}[16]}} LZ \left(\text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(200-r)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] - \text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(-r+T)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] \right) \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log}[2]}}$$

7.2.2 Humedad

$$\text{DSolve} \left[\left\{ w'[T] == Z * e^{\frac{-\text{Log}[2]*\text{Log}\left[1+2*q*\frac{T-r}{l}\right]^2}{q^2}}, w[0] == 0 \right\}, w[T], T \right]$$

$$w[T] \rightarrow \frac{1}{4} e^{\frac{q^2}{\text{Log}[16]}} l Z \left(\text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 - \frac{2qr}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] - \text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(-r+T)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] \right) \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log}[2]}}$$

7.2.3 Celulosa

$$\text{DSolve} \left[\left\{ w'[T] == Z * e^{\frac{-\text{Log}[2]*\text{Log} \left[1 + 2*q*\frac{T-r}{l} \right]^2}{q^2}}, w[320] == 0 \right\}, w[T], T \right]$$

$$w[T] \rightarrow \frac{1}{4} e^{\frac{q^2}{\text{Log}[16]}} l Z \left(\text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(320-r)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] - \text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(-r+T)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] \right) \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log}[2]}}$$

7.2.4 Cenizas

$$\text{DSolve} \left[\left\{ w'[T] == Z * e^{\frac{-\text{Log}[2]*\text{Log} \left[1 + 2*q*\frac{T-r}{l} \right]^2}{q^2}}, w[600] == 0 \right\}, w[T], T \right]$$

$$w[T] \rightarrow \frac{1}{4} e^{\frac{q^2}{\text{Log}[16]}} l Z \left(\text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(600-r)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] - \text{Erf} \left[\frac{q^2 - \text{Log}[4] \text{Log} \left[1 + \frac{2q(-r+T)}{l} \right]}{2q\sqrt{\text{Log}[2]}} \right] \right) \sqrt{\frac{\pi}{\text{Log}[2]}}$$

7.3 Funciones simulación

7.3.1 Humedad

.original:

$$\text{DSolve} \left[\left\{ \begin{array}{l} g'[T] == n * (1 - g[T]) * (-\text{Log}[1 - g[T]])^{\frac{n-1}{n}} * \frac{60}{b} * 578986.27 * e^{\frac{-47287.7}{8.314*(T+273.15)}}, \\ g[0] == 0 \end{array} \right\}, g[T], T \right]$$

$$\left\{ \left\{ g[T] \rightarrow 1. - 1. e^{-1. \left(\frac{p}{b}\right)^{1.n}} \right\} \right\}$$

$$p = -0.3777650487190982 + 1.0 \frac{1}{n} b + 9.48900597903 \times 10^9 e^{-\frac{5687.719509261487}{273.15 + T}} \\ + 3.47391762 \times 10^7 e^{-\frac{5687.719509261487}{273.15 + T}} T + 1.975866902084123 \\ \times 10^{11} \text{ExpIntegralEi} \left[-\frac{5687.719509261487}{273.15 + T} \right]$$

.modificación

$$\text{DSolve} \left[\left\{ \begin{array}{l} g'[T] == n * (1 - g[T]) * (-\text{Log}[1 - g[T]])^{\frac{n-1}{n}} * \frac{60}{b} * 578986.27 * e^{\frac{-47287.7}{8.314*(T+273.15)}}, \\ g[0] == 0 \end{array} \right\}, g[T], T \right]$$

$$\left\{ \left\{ g[T] \rightarrow 1. - 1. e^{-1. \left(\frac{p2}{b}\right)^{1.n}} \right\} \right\}$$

$$p_2 = -0.09526024224773222 + 1.0 \frac{1}{n} b + 9.48900597903 \times 10^9 e^{-\frac{6048.5566514313205}{273.15+T}}$$

$$+ 3.47391762 \times 10^7 e^{-\frac{6048.5566514313205}{273.15+T} T} + 2.101218752697546$$

$$\times 10^{11} \text{ExpIntegralEi} \left[-\frac{6048.5566514313205}{273.15 + T} \right]$$

Modelo	Ea	A	n
Original	47281.7	578986.27	1
Modificado	50281.7	578986.27	1

7.3.2 Hemicelulosa

$$\text{DSolve}[\{a'[T] == n * (1 - a[T]) * (-\text{Log}[1 - a[T]])^{\frac{n-1}{n}} * \frac{60}{b} * 119526002 * e^{\frac{-117389}{8.314*(T+273.15)}},$$

$$a[200] == 0\}, a[T], T]$$

$$\left\{ \left\{ g[T] \rightarrow 1. - 1. e^{-1. \left(\frac{p}{b}\right)^{1.n}} \right\} \right\}$$

$$p = -0.011708359142347635 + 1.0 \frac{1}{n} b + 1.958911646777999 \times 10^{12} e^{-\frac{14119.437094058216}{273.15+T}}$$

$$+ 7.17156012 \times 10^9 e^{-\frac{14119.437094058216}{273.15+T} T} + 1.012583919805966$$

$$\times 10^{14} \text{ExpIntegralEi} \left[-\frac{14119.437094058216}{273.15 + T} \right]$$

Modelo	Ea	A	n
Original	117389	$10^{8.0774}$	1
Modificado	117389	$10^{8.0774}$	1

7.3.3 Lignina

$$\text{DSolve}[\{a'[T] == n * (1 - a[T]) * (-\text{Log}[1 - a[T]])^{\frac{n-1}{n}} * \frac{60}{b} * 5 * e^{\frac{-45389}{8.314*(T+273.15)}}, \\ a[200] == 0\}, a[T], T]$$

$$\left\{ \left\{ g[T] \rightarrow 1. - 1. e^{-1. \left(\frac{p}{b}\right)^{1.n}} \right\} \right\}$$

$$p = -0.10322459884912494 + 1.0 \frac{1}{n} b + 81945. e^{-\frac{5459.345681982199}{273.15+T}} \\ + 300. e^{-\frac{5459.345681982199}{273.15+T}} T \\ + 1637803.704594659 \text{ExpIntegralEi}\left[-\frac{5459.345681982199}{273.15 + T}\right]$$

Modelo	Ea	A	n
Original	45389	$10^{0,69897}$	0,63
Modificado	45389	$10^{0,69897}$	0,63

7.3.4 Celulosa

$$\alpha[T] = 1 - e^{\frac{-5000002301060 * e^{\frac{-160389}{8.314 * (T+273.15)}}}{\left(\frac{b}{60}\right)^n}}$$

Modelo	Ea	A	n
Original	160389	$10^{12.6989}$	1
Modificado	160389	$10^{12.6989}$	1

7.3.5 Cenizas

$$\text{DSolve} \left\{ \left\{ \begin{aligned} a'[T] &= \\ &= n * (1 - a[T]) * (-\text{Log}[1 - a[T]])^{\frac{n-1}{n}} * \frac{60}{b} * 2.24 \times 10^{12} \\ &* e^{\frac{-280389}{8.314 * (T+273.15)}}, a[600] == 0 \end{aligned} \right\}, a[T], T \right\}$$

$$\left\{ \left\{ g[T] \rightarrow 1. - 1. e^{-1. \left(\frac{p}{b}\right)^{1.n}} \right\} \right\}$$

$$\begin{aligned} p &= -0.048621364484208784 + 1.344 \times 10^{14} 0^{1./n} b + 3.671136 \\ &\times 10^{16} e^{-\frac{33724.921818619194}{273.15+T}} + 1.344 \times 10^{14} e^{-\frac{33724.921818619194}{273.15+T}} T \\ &+ 4.53262949242242 \times 10^{18} \text{ExpIntegralEi}\left[-\frac{33724.921818619194}{273.15 + T}\right] \end{aligned}$$

Modelo	Ea	A	n
Original	280261	$10^{12.350}$	0.39
Modificado	280261	$10^{12.350}$	0.39

Lista de referencias

- [1] M. Maciejewski, "Computational aspects of kinetic analysis . Part B : The ICTAC Kinetics Project – the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited , or some tips on survival in the kinetic mine ® eld \$," vol. 355, pp. 145–154, 2000.
- [2] A. K. Burnham, "Computational aspects of kinetic analysis . Part D : The ICTAC kinetics project – multi-thermal ± history model- ® tting methods and their relation to isoconversional methods," vol. 355, pp. 165–170, 2000.
- [3] S. Vyazovkin, "Computational aspects of kinetic analysis . Part C . The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel ?," vol. 355, 2000.
- [4] C. F. Dickinson and G. R. Heal, "Thermochimica Acta A review of the ICTAC kinetics project , 2000 Part 2 . Non-isothermal results," vol. 494, pp. 15–25, 2009.
- [5] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, "Thermochimica Acta ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data," *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011.
- [6] J. H. Flynn and L. A. Wall, "of Polymers," vol. 70, no. 6, pp. 487–523, 1966.
- [7] D. Kinetics, "Standard Test Method for," vol. i, pp. 1–7, 2004.
- [8] R. L. Blaine and H. E. Kissinger, "Thermochimica Acta Homer Kissinger and the Kissinger equation," *Thermochim. Acta*, vol. 540, pp. 1–6, 2012.
- [9] J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Biomass pyrolysis kinetics : A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 1–33, 2011.
- [10] J. Cai, W. Wu, and R. Liu, "An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 36, pp. 236–246, 2014.
- [11] M. Carrier, A. Loppinet-serani, D. Denux, and J. Lasnier, "Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass," vol. 5, pp. 1–10, 2010.
- [12] A. Perejón, P. E. Sánchez-jiménez, J. M. Criado, and L. A. Pérez-maqueda, "Kinetic analysis of complex solid state reactions . A new deconvolution procedure Kinetic analysis of complex solid state reactions . A new deconvolution procedure," pp. 1–36.
- [13] R. Svoboda, "Crystallization kinetics of a-Se," pp. 81–91, 2014.
- [14] R. R. Bakker, "ON THE OF WASHED," vol. I, no. 4, pp. 177–200, 1996.
- [15] C. Yu, P. Thy, L. Wang, S. N. Anderson, J. S. Vandergheynst, S. K. Upadhyaya, and B. M. Jenkins, "In fl uence of leaching pretreatment on fuel properties of biomass," vol. 128, pp. 43–53, 2014.
- [16] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Model-free and model- ® tting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data," vol. 341, pp. 53–68, 1999.
- [17] S. Vyazovkin, "An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes . Part 4 . Chemical reaction complicated by diffusion," vol. 223, pp. 201–206, 1993.
- [18] S. V Vyazovkin, G. F. Levchik, and V. I. Goryachko, "Extrapolation kinetic problems solved by indiscriminating methods," vol. 215, pp. 315–324, 1993.
- [19] M. E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, and A. Burnham, "Computational aspects of kinetic analysis Part A : The ICTAC kinetics project-data , methods and results \$," vol. 355, 2000.

- [20] M. S. B. Fontes, "Characterization and comparative study of pyrolysis kinetics of the rice husk and the elephant grass," pp. 1915–1920, 2014.
- [21] A. Mora, "Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes," vol. 34, pp. 1622–1627, 2009.
- [22] C. Ferna, "Thermogravimetric analysis of lignocellulosic and microalgae biomasses and their blends during combustion," no. x, pp. 295–305, 2013.
- [23] Y. Kim, H. W. Lee, S. Lee, S. Kim, S. H. Park, J. Jeon, S. Kim, and Y. Park, "Pyrolysis properties and kinetics of mandarin peel," vol. 28, no. 10, pp. 2012–2016, 2016.
- [24] G. Jiang, D. J. Nowakowski, and A. V. Bridgwater, "Thermochimica Acta A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis," vol. 498, pp. 61–66, 2010.
- [25] W. Gao, K. Chen, Z. Xiang, F. Yang, J. Zeng, J. Li, and R. Yang, "Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 44, pp. 152–157, 2013.
- [26] H. Liu, L. Liu, G. Xiahou, C. Zhang, L. Li, X. Cen, Z. Li, and J. Zhou, "Study on the Kinetics of Barks of Trees Pyrolysis by TG / DTG Analysis," no. 1, pp. 1148–1151, 2007.
- [27] A. Anca-couce, "Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 53, pp. 41–79, 2016.
- [28] J. M. Vargas-moreno, A. J. Callejón-ferre, J. Pérez-alonso, and B. Velázquez-martí, "A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 3065–3083, 2012.
- [29] C. D. B. Ñ, "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis," vol. 34, pp. 47–90, 2008.
- [30] L. Sun, J. Y. Chen, I. I. Negulescu, M. A. Moore, and B. J. Collier, "Bioresource Technology Kinetics modeling of dynamic pyrolysis of bagasse fibers," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1951–1958, 2011.
- [31] J. Lédé, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Cellulose pyrolysis kinetics : An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 17–32, 2012.
- [32] L. Burhenne, J. Messmer, T. Aicher, and M. Laborie, "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis The effect of the biomass components lignin , cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 101, pp. 177–184, 2013.

