



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines

Autor

Inmaculada Ramos Guzmán

Director

Javier Ábrego Garrúes

Ponente

María Benita Murillo Esteban

GPT
Thermo-Chemical
Processes Group



instituto
de investigación
en ingeniería de Aragón

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

Agradecimientos

El presente Proyecto Fin de Carrera ha sido preparado en base al trabajo experimental realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos del instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón de la Universidad de Zaragoza durante el curso 2014/2015. En estas líneas me gustaría agradecer a todas aquellas personas que han formado parte de una manera u otra en este trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer al Dr. Javier Ábrego y a la Dra. M^a Benita Murillo su supervisión, dedicación y apoyo para la consecución de este trabajo.

También a todas aquellas personas del GPT que han estado dispuestos a echar una mano cuando la he necesitado: Gloria, Violeta, Olga, Laura, etc.

Tampoco puedo dejar de dar las gracias a mis padres y al resto de mi familia por la inmensa paciencia que han tenido conmigo en todo momento.

Y finalmente, y no por ello menos importante, a Víctor, Joana, Reyes, Eva, Pablo, Imanol y Jorge por todos los buenos momentos pasados estos años de estudio.

Estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines

RESUMEN

Este Proyecto se ha realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). El trabajo se enmarca en una línea de investigación acerca de la valorización de residuos orgánicos, centrándose el presente Proyecto en los residuos de actividades ganaderas denominados habitualmente purines. Las vías de valorización actuales para dichos residuos se reducen prácticamente al aprovechamiento del purín como abono para campos de cultivo y, en menor medida, a la digestión con producción de energía. Sin embargo, es preciso buscar otras formas de valorización tales como los procesos termoquímicos y en particular la pirólisis o descomposición térmica. Para el desarrollo de estas alternativas de valorización en primer lugar es necesario conocer cómo se comporta el purín cuando es sometido a dichos procesos de descomposición térmica.

Los experimentos realizados usando la técnica de la termogravimetría nos permiten obtener datos sobre ese proceso de descomposición, y poder calcular los parámetros cinéticos para caracterizar ese comportamiento.

El proceso estudiado en el presente PFC es la pirólisis o descomposición térmica en ausencia de oxígeno. Concretamente se ha llevado a cabo un estudio experimental en termobalanza con tres tipos de purines: purín de cerdo sometido a un tratamiento de digestión, purín de vaca también digerido, y purín de cerdo únicamente sometido a un proceso de secado. Cada uno de estos purines ha sido caracterizado previamente de acuerdo a diferentes técnicas con objeto de determinar sus características físicas y químicas.

Los resultados experimentales obtenidos junto con la información recopilada gracias a una completa revisión bibliográfica sobre el tema nos permiten llevar a cabo un estudio cinético basado en la aplicación de distintos modelos cinéticos.

Por ello, el estudio experimental se ha centrado en la planificación y desarrollo de diversos experimentos termogravimétricos de los materiales objeto de estudio así como la posterior evaluación de los datos arrojados por la termobalanza tras someter los tres tipos de purín a estudiar (purín de cerdo digerido, purín de cerdo únicamente secado y purín digerido de vaca) a tres velocidades de calentamiento (5, 10 y 15°C/min) desde la temperatura ambiente hasta los 900°C.

Los resultados así obtenidos se han utilizado para proceder a la búsqueda y ajuste de un modelo cinético adecuado para representar la descomposición térmica de los materiales estudiados.

ÍNDICE GENERAL

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	9
2. ANTECEDENTES	11
2.1 Problemática de los purines.....	11
2.2 Pirólisis	12
2.3 Termogravimetría	13
2.4 Modelos cinéticos de descomposición térmica	14
2.4.1 Modelo integral de Coats-Redfern	15
2.4.2 Modelos isoconversionales	17
2.4.3 Modelo multifraccional	18
2.4.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM).....	19
3. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Materiales: purines	22
3.2 Sistema experimental.....	24
3.3 Experimentación termogravimétrica	24
3.3.1 Estudio previo.....	24
3.3.2 Experimentos realizados	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1 Resultados de los experimentos previos	27
4.2 Resultados del estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines	29
4.3 Estudio cinético de la descomposición térmica de purines.....	31
4.3.1 Modelo integral de Coats - Redfern	32
4.3.2 Modelos isoconversionales	36
4.3.3 Modelo multifraccional	38
4.3.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM).....	39
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	44
6. BIBLIOGRAFÍA	47
7. NOMENCLATURA.....	52

I. ANEXO I: PROBLEMÁTICA DE LOS PURINES	55
I.1 Purines de cerdo	56
I.2 Purines de vaca	58
II. ANEXO II: PROCEDIMIENTOS DE RESOLUCIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.....	59
II.1 Modelo integral de Coats - Redfern.....	60
II.2 Modelos isoconversionales.....	60
II.3 Modelo multifraccional.....	61
II.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM)	64
III. ANEXO III: RESULTADOS	67
III.1 Resultados del estudio previo	68
III.2 Resultados de la descomposición térmica de purines.....	70
III.3 Resultados del estudio cinético	71
III.3.1 Modelo integral de Coats - Redfern	71
III.3.2 Modelos isoconversionales	91
III.3.3 Modelo multifraccional	98
III.3.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM).....	100

ÍNDICE DE TABLAS EN LA MEMORIA

Tabla 1: Expresiones más comunes de mecanismos de reacción para reacciones en estado sólido	16
Tabla 2: Análisis inmediato de los purines.....	23
Tabla 3: Análisis elemental de los purines (base húmeda).....	23
Tabla 4: Poder calorífico superior (PCS) de los purines	23
Tabla 5: Experimentos del estudio previo	25
Tabla 6: Experimentos realizados en el estudio de los purines.....	26
Tabla 7: Purín PDC. Coats – Redfern. Resultados tramo 160°C-320°C.....	34
Tabla 8: Purín PSdC. Coats – Redfern. Resultados tramo 200°C-340°C	34
Tabla 9: Purín PDV. Coats – Redfern. Resultados tramo 200°C-365°C.....	34
Tabla 10: Valores bibliográficos de los parámetros cinéticos para el modelo de Coats - Redfern	35
Tabla 11: PDC. Resultados de los modelos isoconversionales	37
Tabla 12: Valores bibliográficos de los parámetros cinéticos para modelos isoconversionales (valores promedio).....	38
Tabla 13: Purín PDC. Valores de E_a y k_0 obtenidos con la ecuación DAEM.....	40
Tabla 14: Purín PDC. Valores de f_{i0} para $\beta = 10$ °C/min.....	40
Tabla 15: Número de componentes iniciales obtenidos con el modelo DAEM	42

ÍNDICE DE FIGURAS EN LA MEMORIA

Figura 1: Pérdida de masa para distintos valores de Q	27
Figura 2: DTG para distintos valores de Q	27
Figura 3: Pérdida de masa para distintos valores de dp	27
Figura 4: DTG para distintos valores de dp	27
Figura 5: Pérdida de masa para distintos valores de W_0	28
Figura 6: DTG para distintos valores de W_0	28
Figura 7: Pérdida de masa de PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10$ °C/min	30
Figura 8: DTG de PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10$ °C/min.....	30
Figura 9: Pérdida de masa de PDC a $\beta = 5, 10$ y 15 °C/min	30

Figura 10: DTG de PDC a $\beta = 5, 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	31
Figura 11: PDC ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 160°C - 320°C	33
Figura 12: PDC ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 325°C - 700°C	33
Figura 13: PDC ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 160°C - 700°C	34
Figura 14: PDC: Modelo KAS. Tramo 160 - 320°C	36
Figura 15: PDC: Modelo Friedman. Tramo 160 - 320°C	36
Figura 16: PDC: Modelo FWO. Tramo 160 - 320°C	37
Figura 17: PDC. f_{i0} vs. fracción de masa remanente $(1-\alpha)$	41
Figura 18: PDC. $\log k_0$ vs. fracción de masa remanente $(1-\alpha)$	41
Figura 19: PDC. E_a vs. fracción de masa remanente $(1-\alpha)$	41
Figura 20: PDC. Masa remanente vs. $T (^{\circ}\text{C})$ ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	42
Figura 21: PSdC. Masa remanente vs. $T (^{\circ}\text{C})$ ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).....	42
Figura 22: PDV. Masa remanente vs. $T (^{\circ}\text{C})$ ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	43

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la presente memoria se expone el trabajo realizado y los resultados obtenidos del Proyecto Fin de Carrera titulado “Estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines”. Este trabajo ha sido realizado en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), enmarcado en una línea de investigación acerca de la valorización de residuos orgánicos a partir del desarrollo de tecnologías basadas en procesos termoquímicos que aprovechan biomasa.

El purín animal es un residuo generado diariamente como mezcla de orina, estiércoles y el agua utilizada en los sistemas de limpieza para el arrastre de las deyecciones en granjas. El aumento de la producción ganadera ocurrido en los últimos años en España en general y en Aragón en particular, ha venido asociado a la intensificación y el incremento del tamaño de las explotaciones. Esto ha supuesto un mejor aprovechamiento de los recursos y una mayor eficiencia en la producción, sin embargo, este tipo de instalaciones ganaderas pueden implicar unos riesgos potenciales sobre el medio ambiente, relacionados con la concentración de explotaciones intensivas en ciertas zonas.

Actualmente, la aplicación al suelo como fertilizante es el método de valorización más habitual, sin embargo, el alto contenido en nitrógeno de los purines hace que los suelos en un momento dado no puedan asumir ese aporte y acaben produciéndose filtraciones al subsuelo con las consiguientes contaminaciones de ríos y acuíferos, además de los problemas derivados de la sobreabundancia de nutrientes en el propio suelo. La otra alternativa de valorización actual, las plantas de biogás, son todavía muy escasas y por problemas económicos la mayoría no se encuentra en funcionamiento. Por estos motivos existe una creciente necesidad de buscar otras alternativas para la gestión y valorización de estos residuos.

En este Proyecto se plantea la pirólisis como una alternativa para la valorización energética de los purines. Para llevar a escala industrial esta tecnología es necesario realizar los primeros ensayos en escala de laboratorio para ver el comportamiento cinético del material al ser sometido al proceso de degradación térmica. Estos ensayos se realizan en una termobalanza que permite seguir la pérdida de masa en función del tiempo y la temperatura.

Así pues, el objetivo principal de este trabajo es realizar un estudio cinético a escala de laboratorio, a partir de los datos obtenidos experimentalmente mediante termogravimetría, que permita obtener los parámetros cinéticos que caractericen el proceso de descomposición térmica que siguen estos materiales.

Para poder cumplir los objetivos marcados se planteó la realización de las siguientes tareas:

- Revisión bibliográfica de los modelos cinéticos más utilizados para el tratamiento de datos procedentes de experimentos termogravimétricos de residuos animales similares y en particular de purines.
- Selección de los modelos más adecuados para este tipo de residuos tomando como punto de partida el análisis bibliográfico realizado y trabajos previos existentes en el grupo de investigación en el que se enmarca este PFC (Ayllón y cols., 2005).

- Acondicionamiento y caracterización físico-química de las muestras que van a ser sometidas a descomposición térmica.
- Planificación y realización de experimentos en termobalanza con los tres tipos de purines a estudio.
- Análisis y discusión de resultados.
- Evaluación de la adecuación de los diferentes modelos cinéticos propuestos con los resultados experimentales.

Este documento recoge el trabajo realizado y está estructurado en dos partes: la memoria, que recoge una síntesis del trabajo realizado y los anexos, donde se presenta la información necesaria para ampliar y completar las partes que conforman la memoria.

En la memoria, tras esta introducción se encuentra el capítulo de “Antecedentes”, donde se pretende de forma concisa exponer las bases teóricas necesarias para la comprensión del trabajo realizado, empezando por describir la problemática de los materiales a estudiar y por tanto la aportación que este Proyecto pueda tener en relación a la solución de dicha problemática. También se describen en dicho capítulo las técnicas experimentales utilizadas y los modelos cinéticos que van a ser analizados. El capítulo 3 describe los materiales empleados junto con el sistema experimental seguida de la planificación experimental realizada. En el siguiente capítulo, “Resultados y discusión”, se presentan los principales resultados obtenidos durante la experimentación así como de la aplicación de los modelos cinéticos propuestos. Como resumen de las conclusiones obtenidas y de la línea de trabajo a seguir, se presenta el capítulo “Conclusiones y trabajo futuro” y para finalizar, se incluyen los apartados “Bibliografía” y “Nomenclatura” donde se recoge la información relativa a las reseñas que se incluyen durante la memoria y los símbolos y abreviaturas utilizadas en las ecuaciones mencionadas respectivamente.

Los anexos, que se encuentran al final de este documento tras la memoria, presentan de forma más detallada los siguientes puntos: “Problemática de los purines”, “Procedimientos de resolución de los modelos cinéticos de descomposición térmica” y “Resultados”.

2. ANTECEDENTES

Este capítulo se divide en cuatro apartados, en el primero se expone de manera concisa la problemática de los purines, en el segundo se presenta la alternativa de valorización propuesta: la pirolisis, en el tercero, la técnica experimental utilizada que nos permite caracterizar el comportamiento del material durante el proceso de descomposición térmica (pirólisis): la termogravimetría, y por último, en el cuarto apartado, se exponen los modelos cinéticos de descomposición térmica propuestos para estos materiales a partir de los resultados de la revisión bibliográfica realizada al respecto.

2.1 Problemática de los purines

Se entiende por purín al residuo orgánico generado en las explotaciones ganaderas, mezcla de las deyecciones sólidas y líquidas junto con restos de alimentos, agua de los abrevaderos, agua de lavado y, en ocasiones, agua de lluvia. Es un material no exento de patógenos, que desprende malos olores por la volatilización de compuestos azufrados y nitrogenados, con un alto contenido en humedad y de alta alcalinidad. Posee grandes cantidades de nitrógeno y en menor medida de fósforo, potasio y calcio. Como se puede ver en el Anexo I, son los purines de vaca y de cerdo los que presentan mayores dificultades a la hora de conseguir una correcta gestión.

En Aragón, la actividad porcina es uno de los principales motores económicos: en la actualidad la producción está muy próxima a los 5,5 millones de cerdos al año. Este censo genera un volumen de 8,5 millones de m³ de purines al año (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014).

Hasta la década de los noventa, la gestión de los purines no generaba problemas ambientales importantes ya que se utilizaban de forma integrada dentro del proceso de producción agrícola. Sin embargo, en los últimos años esta situación ha cambiado considerablemente debido al gran crecimiento que ha experimentado la cría intensiva de ganado. Esta intensificación, que tenía como objetivos obtener mayores productividades y mantener la competitividad del sector, está generando un fuerte crecimiento de los residuos, lo cual está provocando una ruptura con las prácticas tradicionales de reutilización de los purines como fertilizantes (Plan GIRA, 2009). A esta intensificación hay que añadir la concentración de las explotaciones ganaderas, lo que hace que una gran parte de los purines generados no dispongan de terreno agrícola para su aplicación (SENER, 2010).

Para paliar los problemas medioambientales producidos por los residuos generados por ésta y otras actividades, se ha instaurado el Plan de Gestión Integral de los Residuos de Aragón (Plan GIRA), cuyas principales medidas en lo referente a la gestión de purines hasta el momento han llegado con la construcción de 4 plantas de tratamiento de purines con aprovechamiento energético.

Estas plantas basan su tratamiento en la digestión anaerobia de los purines produciendo biogás, sin embargo la capacidad de tratamiento de estas plantas está muy por debajo de la cantidad de purín generada en Aragón (aunque el problema es similar a nivel nacional), además de que algunas de ellas no operan de manera constante o están cerradas, y la construcción de más plantas implica unas inversiones económicas que están supeditadas a las concesiones de subvenciones a nivel estatal y

europeo debido a las bajas producciones de biogás que se alcanzan cuando se tratan únicamente residuos ganaderos (Riopérez y cols., 2007).

La valorización agrícola es el método de gestión más recomendado para estos residuos pero no puede ser el único. En zonas excedentarias no existe suficiente terreno alrededor del punto de generación del residuo como para su aplicación al suelo, lo que obliga a transportar largas distancias estos materiales, provocando elevados costes de transporte y un negativo impacto ambiental. Además, la estacionalidad de los cultivos obliga a almacenar estos residuos durante largos periodos de tiempo. Es previsible que la legislación europea sea cada vez más estricta en relación a la composición de la materia orgánica residual que se puede valorizar como fertilizante, especialmente en cuanto al contenido en metales y compuestos orgánicos persistentes.

En el caso de los purines, si no es posible la valorización agrícola, la gestión de las deyecciones ganaderas es un problema todavía sin resolver, lo que provoca que en muchas ocasiones los purines sean un residuo que se aporta al suelo sin apenas tratamiento previo generando un grave problema de contaminación de aguas, suelo y emisiones atmosféricas. La búsqueda de nuevas alternativas a la gestión de estos residuos orgánicos es necesaria para contribuir a la mitigación del cambio climático así como para intentar mejorar la eficiencia en la utilización de recursos y materias primas.

Por ello se precisa buscar otras alternativas de gestión a la tradicional aplicación al suelo y a las plantas de biogás. Los procesos termoquímicos, en particular la pirólisis, podrían venir a cubrir una parte de ese porcentaje de otros métodos de valorización que el Plan GIRA exige para la gestión de purines.

En el Anexo I se recoge un resumen de la situación actual de la gestión y generación de purines en España.

2.2 Pirólisis

Como se ha mencionado con anterioridad, la pirólisis aparece como un posible tratamiento térmico que se le puede aplicar a los purines animales para gestionar un buen aprovechamiento de éstos.

La pirólisis se define como la descomposición térmica de un material en una atmósfera inerte y con temperaturas intermedias (300°C - 900°C). Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de calor y de materia que por lo general siguen varias etapas. Primero se produce una transferencia de calor desde la fuente de calor para aumentar la temperatura del combustible. Esto hace que se inicien las reacciones primarias de pirólisis donde se desprenden gases y volátiles y se forma *char* (producto sólido).

Los productos de la pirólisis de biomasa son una combinación de los productos de la pirólisis individual de cada componente (Mohan y cols., 2006). Además, las reacciones secundarias dan lugar a una serie de productos como resultado de la reacción entre los productos de las reacciones primarias, y entre estos y la materia prima original. Los productos del proceso de pirólisis pueden agruparse en tres fracciones:

- El producto sólido denominado *char*. Se trata de un sólido carbonoso que puede ser utilizado también como combustible de poder calorífico medio – bajo o para la producción de carbón activo. Además contiene una gran cantidad variable de cenizas dependiendo del material sometido a pirólisis (Kim y cols., 2008).
- El producto líquido (bio-oil), que está formado por agua y compuestos orgánicos de muy distinta naturaleza. Posee un poder calorífico medio – alto, por lo que puede ser utilizado como combustible o como materia prima de productos químicos de valor (Kim y cols., 2008).
- El producto gaseoso está compuesto principalmente por gases no condensables como el H_2 , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 o C_2H_6 y posee un poder calorífico medio – bajo y se aprovecha energéticamente en el propio proceso (Kaminsky y cols., 1989).

Además de esto, en el caso de los purines, la pirólisis podría permitir la extracción y recuperación de los nutrientes principales que contienen los residuos: el fósforo y el nitrógeno, además de que el volumen de residuos podría ser reducido a más de la mitad (Wnetrzak y cols., 2013). Por otro lado las propiedades y la proporción en que se produce cada uno de estos productos pueden variar dependiendo del material de partida y de las condiciones operativas del proceso tales como el tiempo de residencia del reactor, la temperatura, la presión de trabajo o la velocidad de calentamiento entre otras.

Algunos autores tanto nacionales como internacionales proponen la pirólisis como una vía alternativa para la gestión de lodos de depuradora (Chun y cols., 2013; Manara y cols., 2012) y de purines (Schouten, 2012; Cantrel, 2008). Sin embargo, a día de hoy no existe ninguna planta operativa a escala comercial de pirólisis de Materia Orgánica Residual (MOR), debido a que todavía es necesario avanzar, sobre todo en el caso de purines, en algunos aspectos para que se pueda valorar si es factible su implementación.

Hay que añadir que la heterogeneidad en la composición de los purines dependiendo de diversos factores (origen, tipo de granja, tratamiento, mezcla con otros residuos...) hace que en cualquier caso para determinar la viabilidad de este proceso termoquímico se deba caracterizar el material completamente en sus características físicas y químicas, y en particular en el comportamiento cinético durante el proceso de pirólisis del material. Por ello, el primer estudio que debe realizarse es el cinético, lo que constituye la esencia de este Proyecto. En el siguiente apartado se describe la técnica utilizada en dicho estudio.

2.3 Termogravimetría

El análisis por termogravimetría es una técnica experimental basada en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando ésta es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser tanto una pérdida como una ganancia de masa. El registro de estos cambios permite un posterior análisis que aporta información sobre la descomposición de la muestra o su posible reacción con otros componentes (Kumar y cols., 2011).

Los programas de temperatura más habituales consisten en mantener una temperatura constante (isotermo) o de calentamiento a velocidad constante (dinámico). Concretamente este estudio se ha realizado manteniendo la velocidad de calentamiento constante durante los experimentos que es el

modo más frecuente en la bibliografía para abordar el estudio cinético de la descomposición térmica de estos materiales (Krushna y cols., 2014).

Por otro lado, la atmósfera en la que se llevan a cabo los experimentos se consigue con nitrógeno, aire, argón o CO₂. En este caso los experimentos han sido realizados en una atmósfera de nitrógeno.

Las cinéticas que se obtengan a través de los experimentos en termobalanza servirán posteriormente para continuar el trabajo del GPT con el paso al trabajo en reactores tanto de lecho fijo como de lecho fluidizado ya que estas cinéticas se podrán aplicar para simular la descomposición térmica de los materiales en otras condiciones añadiendo etapas de transferencia de materia (Mohan y cols., 2006).

2.4 Modelos cinéticos de descomposición térmica

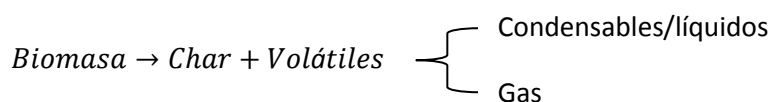
Este trabajo pretende obtener unos valores de los parámetros cinéticos que permitan describir el proceso de pirolisis a bajas velocidades de calentamiento. Para lograr este objetivo se analizaron los valores obtenidos tras el ajuste de los datos experimentales con diferentes modelos cinéticos escogidos tras una detallada revisión bibliográfica. Hay muchos estudios y referencias sobre biomasa lignocelulósica, sin embargo, son escasos los artículos disponibles sobre cinética de purines, por lo que tras el análisis de la bibliografía, se seleccionó trabajar con los siguientes modelos:

- Modelo integral de Coats - Redfern
- Modelo isoconversional
- Modelo multifraccional
- Modelo basado en la Distribución de Energía de Activación (DAEM)

Hay que señalar que existen muchos modelos (y variaciones de los mismos) además de los seleccionados, como el de Kissinger (Kissinger, 1957), mejorado por el método de Kissinger-Akahira-Sunose, el método IPR, descartado en artículos como Damartzis y cols. (2011) por ajustar peor a los datos experimentales que algunos métodos isoconversionales, el método secuencial de Huang (Huang y cols., 2011) que sólo ha podido demostrar su validez en algunas biomásas lignocelulósicas, el método de Vyazovkin (Vyazovkin, 2001) que propone una modificación de los métodos isoconversionales que complica en exceso los cálculos y no muestra apenas mejoras a la hora de calcular los parámetros cinéticos con más precisión, o muchos otros que presentan pequeñas variaciones en las ecuaciones seleccionadas. Sin embargo, ha sido preciso realizar una selección atendiendo a los que mejores resultados muestran en biomásas complejas como purines de otros animales, lodos de depuradora o carbón.

Antes de describir cada uno de los modelos seleccionados para el estudio cinético, se exponen a continuación algunos aspectos básicos de la cinética de la descomposición térmica.

La expresión general de la reacción de procesos de descomposición térmica es la siguiente:



que viene representada por la ecuación cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \quad (Ec. 1)$$

donde α , es la conversión, que se define como

$$\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_{final}} \quad (Ec. 2)$$

con W_o , W_t y W_{final} representando las masas a tiempo inicial, tiempo t y final respectivamente, $f(\alpha)$ es un modelo hipotético de descomposición que sólo depende de la conversión y k es la constante cinética que sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_o * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} \quad (Ec. 3)$$

siendo k_o el factor preexponencial (min^{-1}) y E_a la energía de activación (J/mol).

La primera ecuación, por tanto, se podría escribir como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_o * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (Ec. 4)$$

Teniendo en cuenta que los experimentos han sido realizados a velocidad constante, la ecuación puede ser escrita como la derivada de α respecto a la temperatura:

$$\beta * \frac{d\alpha}{dT} = k_o * e^{-\left(\frac{E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (Ec. 5)$$

siendo β la velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Despejando e integrando se obtiene $g(\alpha)$:

$$g(\alpha) = \frac{k_o}{\beta} * \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{R*T}} * dT \quad (Ec. 6)$$

El problema surge con el término de la integral ya que no tiene solución matemática y es necesario recurrir a aproximaciones que permitan su cálculo (Ro y cols., 2009).

Los modelos que se presentan a continuación son los utilizados con mayor frecuencia para caracterizar cinéticas de biomásas con composición heterogénea, como es el caso de los purines. Cada uno de estos modelos recurre a un método distinto para la resolución de la integral de la Ec. 6.

2.4.1 Modelo integral de Coats - Redfern

Este modelo (Coats y Redfern, 1964) está basado en la utilización de diversas expresiones para la función $f(\alpha)$ y en la selección de aquella que mejor defina la descomposición del material (suponiendo una única fracción de este material).

A pesar de que este modelo está desaconsejado por muchos autores para análisis en condiciones no isotermas, en la actualidad se siguen publicando numerosos estudios realizados con este método

con conclusiones satisfactorias (López-González y cols., 2014; Wilson y cols., 2011), por este motivo se decidió incluirlo en este estudio cinético. El procedimiento matemático es el siguiente:

Sustituyendo $\frac{E_a}{R \cdot T}$ en la Ec. 6 por la variable ficticia z y cambiando los límites de integración se obtiene la siguiente ecuación:

$$g(\alpha) = \frac{k_0 * E_a}{R * T} * \int_z^{\infty} \frac{e^{-z}}{z^2} * dz \quad (Ec. 7)$$

Por lo que la Ec. 7 puede escribirse como:

$$g(\alpha) = \frac{k_0 * E_a}{R * T} * p(z) \quad (Ec. 8)$$

Como $p(z)$ no tiene solución analítica es necesario utilizar una aproximación numérica. La que se propone en este método está basada en suponer la integral como un sumatorio de infinitos términos, llegando a esta ecuación:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{k_0 * E_a}{\beta * R}\right) * \left(1 - \frac{2 * R * \bar{T}}{E_a}\right)\right] - \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (Ec. 9)$$

donde \bar{T} es la temperatura promedio del intervalo de temperaturas que se esté analizando.

Teniendo en cuenta que $(2 * R * \bar{T})/E_a \ll 1$ debido a los altos valores de la energía de activación y que por lo tanto, el término $(2 * R * \bar{T})/E_a$ se puede omitir (Saad, 2014), la ecuación puede ser simplificada a:

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 * E_a}{\beta * R}\right) - \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (Ec. 10)$$

Esta ecuación es de la forma $y = mx + n$ por lo que la resolución (es decir, la obtención de los valores de los parámetros cinéticos E_a y k_0) se realiza gráficamente representando valores de $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ frente a $1/T$, obteniéndose los valores de α a partir de los datos arrojados por la termobalanza y aplicados a la Ec. 2, y los valores de las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ se calcularán según el modelo que se aplique de acuerdo a la Tabla 1 que se presenta a continuación (Vlaev y cols., 2003).

Tabla 1: Expresiones más comunes de mecanismos de reacción para reacciones en estado sólido

Mecanismo	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Reacción Química		
Primer orden	$1 - \alpha$	$-\ln(1 - \alpha)$
Segundo orden	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Difusión		
Transporte 1D	$1/2 * \alpha$	α^2
Ec. Ginstling-Brounstein ¹	$\left(\frac{2}{3}\right) * \frac{(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}{1} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$
Ec. Zhuravlev ²	$\left(\frac{2}{3}\right) * \frac{(1 - \alpha)^{\frac{5}{3}}}{1} - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$

¹ Ginstling y cols. (1950)

² Zhuravlev (2000)

Las dos primeras ecuaciones corresponden a modelos cinéticos en los que predomina la reacción química, y las tres siguientes a modelos de difusión. De este modo, del ajuste lineal se obtendrá el valor de la energía de activación (E_a) despejando del valor de la pendiente, y el del factor preexponencial (k_o) del valor de la ordenada en el origen.

Por tanto, de este modelo se obtiene como resultado un valor promedio tanto de E_a como de k_o para el intervalo de temperatura estudiado (desde T_0 hasta T_{final}).

2.4.2 Modelos isoconversionales

Los modelos isoconversionales se utilizan para estimar la energía de activación sin tener que conocer o suponer un mecanismo de reacción. Para el cálculo del factor preexponencial se considera una reacción con un mecanismo de orden 1.

Existen dos tipos de modelos: los diferenciales, que en este estudio vienen representados por el método de Friedman (Friedman, 1964) y los integrales, representados en este trabajo por los métodos de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Kissinger, 1957; Akahira y cols., 1971) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Flynn y cols., 1966). Lo que distingue a los modelos diferenciales de los integrales es que los modelos integrales suponen que:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = cte - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ec. 11})$$

mientras que los diferenciales suponen que:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \quad (\text{Ec. 12})$$

es variable (López-Velázquez y cols., 2013).

Hay que tener en cuenta que para la aplicación de estos modelos es totalmente necesario que se garanticen unas condiciones en las que predomine el fenómeno de reacción química sobre cualquier transferencia difusional.

Por otro lado, en lo referente a los cálculos, hay que tener en cuenta que el problema que presentan los métodos integrales es similar al mencionado en el modelo de Coats-Redfern y reside en la integración de la ecuación de Arrhenius (Ec.6).

A continuación se presentan las ecuaciones correspondientes a cada uno de los métodos isoconversionales analizados:

- Modelo de Friedman

$$\ln\left(\beta * \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(k_o * f(\alpha)) - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ec. 13})$$

- Modelo KAS

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_o * R}{E_a}\right) - \ln(g(\alpha)) - \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (Ec. 14)$$

- Modelo FWO

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k_o * E_a}{R * g(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052 * \left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (Ec. 15)$$

donde k_o viene expresada en min^{-1} , R es la constante los gases $8.314 \text{ J} * \text{mol}^{-1} * \text{K}^{-1}$ y E_a viene expresada en J/mol .

Todas estas ecuaciones son de la forma $y = n + mx$ por lo que los parámetros cinéticos se calcularán mediante resolución gráfica: para una misma conversión (calculada según la Ec. 2), se representa el término de la izquierda frente a $1/T$ para las diferentes β , y esos puntos (uno por cada β a esa conversión) deben constituir una línea recta a partir de la cual se calculará el valor de E_a de su pendiente y el valor de k_o de su ordenada en el origen. Además, las funciones $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$, que servirán para calcular el factor preexponencial, son las correspondientes a reacciones de primer orden que se muestran en la Tabla 1.

Por tanto, la suposición de la que parten estos modelos es que a la misma conversión, independientemente del valor de β , la energía de activación (E_a) y el factor preexponencial (k_o) son los mismos, de ahí que los resultados que se obtienen de estos modelos isoconversionales son una pareja de valores de E_a y k_o para cada valor de conversión. Hay que añadir estos métodos requieren de al menos dos experimentos a distintos valores de β para poder trazar las rectas. En este Proyecto la aplicación de este modelo se ha realizado con 3 valores de β , lo que garantiza mayor precisión en el cálculo de los parámetros cinéticos.

2.4.3 Modelo multifraccional

El modelo multifraccional está basado en suposición de que el material a pirolizar se compone de varias fracciones independientes que se descomponen simultáneamente cada una de acuerdo a su propia cinética. Por lo general, se considera que cada una de las fracciones reacciona siguiendo una cinética de primer orden, aunque este modelo puede ser aplicado con cinéticas de cualquier orden de reacción (Zhenqi y cols., 2008).

Este modelo ha sido probado previamente en el grupo de investigación en el que se enmarca este PFC (Grupo de Procesos Termoquímicos, GPT del I3A) en harinas cárnicas (Ayllón y cols., 2005). Por lo tanto se considera que puede ser un modelo cinético en principio adecuado para los purines que se están estudiando ya que las harinas cárnicas también presentan una composición heterogénea.

A continuación se describe el procedimiento de ajuste cuando se considera una muestra compuesta por N_f fracciones.

Considerando lo escrito anteriormente, la fracción f será la suma de las fracciones de todos los componentes:

$$f = \sum_{i=1}^{N_f} f_i \quad (\text{Ec. 16})$$

derivando respecto a la temperatura, se obtiene la velocidad de descomposición total:

$$\frac{df}{dT} = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{df_i}{dT} \quad (\text{Ec. 17})$$

La ecuación cinética para cada una de las fracciones a una velocidad de calentamiento constante queda como:

$$-\frac{df_i}{dT} = \frac{k_i}{\beta} * (f_i - f_{i\infty}) \quad (\text{Ec. 18})$$

donde la constante cinética se expresa siguiendo la ecuación de Arrhenius:

$$k_i = k_{0i} * e^{-E_{ai}/RT} \quad (\text{Ec. 19})$$

A continuación se separan variables y se integra entre la temperatura inicial T_0 y una temperatura T , considerando que para cada fracción a la temperatura T_0 la conversión es f_{i0} y que a la temperatura T es f_i :

$$-\int_{f_{i0}}^{f_i} \frac{df_i}{(f_i - f_{i\infty})} = \frac{k_{0i}}{\beta} * \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_{ai}}{RT}} * dT \quad (\text{Ec. 20})$$

donde k_{0i} y E_{ai} son el factor preexponencial y la energía de activación asociados al componente i .

Integrando el primer término de la ecuación:

$$\ln\left(\frac{f_{i0} - f_{i\infty}}{f_i - f_{i\infty}}\right) = \frac{k_{0i}}{\beta} * \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_{ai}}{RT}} * dT \quad (\text{Ec. 21})$$

Además, durante la resolución hay que imponer la condición de que la suma del parámetro $(f_{i0} - f_{i\infty})$, que es la fracción descomponible del componente i , para todas las fracciones es igual a la cantidad total de muestra que se descompone.

$$1 - f_{\infty} = \sum_{i=1}^{N_f} (f_{i0} - f_{i\infty}) \quad (\text{Ec. 22})$$

La aplicación de este modelo da como resultado un valor de f_{i0} , $f_{i\infty}$, E_{ai} y k_{0i} para cada uno de los pseudocomponentes supuestos. Para ello se deben suponer de partida unos valores para cada una de estas variables.

2.4.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM)

El modelo DAEM está considerado como un método versátil y preciso a la hora de modelar el proceso de pirólisis, independientemente de los fenómenos difusionales que puedan ocurrir simultáneamente.

Este método, originalmente aplicado por Miura (1995) asume que durante el proceso de pirólisis de materiales complejos, la descomposición ocurre por medio de una serie de reacciones irreversibles de primer orden, cada una con su propio valor de E_a . Esta variación de energías de activación (E_a) se representaba por una función Gaussiana. Posteriormente Scott y cols. (2006), plantearon una modificación de este modelo basada en la discretización de valores, sin tener que considerar ya la variación de E_a como una función continua.

Recientemente, y debido al creciente interés por estudiar la pirólisis de diversos tipos de residuos muy heterogéneos y complejos (como son los lodos de depuradora o los purines) es cuando más se está extendiendo la aplicación de este modelo modificado, como demuestran estudios como el de Cao y cols. (2014), Cai y cols. (2014) o Shen y cols. (2011).

Como se ha mencionado, este método considera que los materiales a pirolizar están formados por una mezcla finita de componentes, y que cada uno de ellos se descompone siguiendo una reacción de primer orden caracterizada por una única energía de activación y un único factor preexponencial (Scott y cols., 2006).

La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$\frac{M(t)}{M_0} = \omega + \sum_{N \text{ reacc.}} f_{i0} * \underbrace{\exp \left[-k_{0i} * \int_0^t \exp \left(\frac{-E_i}{R * T(t)} * dt \right) \right]}_{\Psi_i(t)} \quad (\text{Ec. 23})$$

donde f_{i0} es la fracción inicial del componente i , E_i y k_{0i} la energía de activación y el factor preexponencial del componente i , R la constante de los gases, ω la fracción de carbono fijo y cenizas de la muestra, y $M(t)$ y M_0 la masa que queda del material a pirolizar a tiempo t y a tiempo 0 respectivamente.

El término $\Psi_i(t)$ se conoce como el término de la doble exponencial y queda representado en forma de matriz, por lo que la Ec. 23 se puede escribir como:

$$\frac{1}{M_0} \begin{bmatrix} M(t_0) \\ M(t_1) \\ M(t_2) \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Psi_1(t_0) & \Psi_2(t_0) & \dots & \Psi_n(t_0) & 1 \\ \Psi_1(t_1) & \Psi_2(t_1) & \dots & \Psi_n(t_1) & 1 \\ \Psi_1(t_2) & \Psi_2(t_2) & \dots & \Psi_n(t_2) & 1 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \end{bmatrix} x \begin{bmatrix} f_{1,0} \\ f_{2,0} \\ f_{3,0} \\ \vdots \\ \omega \end{bmatrix} \quad (\text{Ec. 24})$$

que queda abreviado como: $\overline{M} = \overline{\Psi} * \bar{f}$ teniendo en cuenta que ninguno de los términos del vector \bar{f} puede tomar valores negativos.

Considerando que $\frac{dT}{dt} = cte$, el término de la doble exponencial $\Psi_i(t)$ puede ser escrito como:

$$\Psi_i(t) = \Psi_i(T) = \exp \left[\frac{-A_i}{\beta} * \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-E_i}{R * T(t)} \right) * dT \right] \quad (\text{Ec. 25})$$

Para poder resolver esta ecuación, es necesario disponer como punto de partida de parejas de datos de E_a y k_0 . El número de parejas de valores que obtengamos será el que determine el número de columnas de la matriz. Para hallar esos valores, el modelo DAEM (Scott, 2006) parte del supuesto de que a una misma conversión, independientemente de la velocidad de calentamiento del experimento, la reacción que predomina en ese momento es una caracterizada por una pareja de valores E_a y k_0 correspondientes a una de las fracciones ficticias del material. Esos valores de E_{ai} y k_{0i} , correspondientes a cada conversión, se pueden obtener previamente mediante la llamada *ecuación de DAEM* (Miura, 1995):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 * R}{E_a}\right) + 0,6075 - \frac{E_a}{R * T} \quad (Ec. 26)$$

Como se puede ver es una ecuación del mismo tipo que la utilizada en el modelo KAS de los modelos isoconversionales, pero considerando que $g(\alpha)$ tiene un valor constante. El método de resolución para hallar los parámetros cinéticos es similar por tanto al utilizado en los isoconversionales.

A modo de resumen, hay que señalar la finalidad de este modelo es la de hallar la fracción inicial de cada uno de los componentes que forman el material. Cada uno de estos componentes tendrán asociada una cinética de descomposición de primer orden con un valor de E_a y un valor de k_0 . Para la resolución de este modelo se toman como datos de partida las parejas de valores obtenidas a partir de la Ec. 26.

Una vez generada la colección inicial de valores E_{ai} y k_{0i} (nótese que se tendrán tantas parejas como valores de conversión se hayan utilizado, n). Así pues, como punto de partida se considerará que se tienen n fracciones distintas, y que cada una de ellas tiene asociada una cinética de descomposición dada por una pareja de valores E_{ai} y k_{0i} obtenida a la conversión correspondiente (que en un experimento a una β determinada, corresponderá a su vez a un tiempo t). Así se procederá a la resolución de la Ec. 24, la cual proporcionará las fracciones f_{i0} de las que se componen el material inicial y sus parámetros E_{ai} y k_{0i} . Hay que tener en cuenta que no serán todas las parejas de valores E_{ai} y k_{0i} supuestos inicialmente ya que algunas habrán sido descartadas por el procedimiento matemático.

No obstante, la resolución matemática queda descrita en detalle en el Anexo II, donde se incluye el código implementado en el programa *Matlab*, necesario para la resolución de este sistema de ecuaciones mediante su función *lsqnonneg*.

Con este modelo se obtiene un valor de f_{i0} asociado a cada pareja de valores de E_a y k_0 . En los casos en los que f_{i0} sea distinto de cero significará que esa pareja de valores en un momento dado son los que controlan y caracterizan el proceso, por el contrario, cuando se obtenga una fracción f_{i0} igual a cero, es que esa fracción supuesta inicialmente con sus valores cinéticos no procede, por lo que no se tiene en cuenta.

3. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se recoge la caracterización de los materiales empleados en el presente estudio, así como del equipo utilizado para la realización de los experimentos de descomposición térmica y el método experimental aplicado. También se incluye una tabla resumen de la planificación de dichos experimentos.

3.1 Materiales: purines

Anteriormente ya se ha explicado la dificultad de poder estandarizar la composición de los purines dado que al igual que otros materiales residuales orgánicos tales como lodos EDAR tiene una composición muy variable dependiendo de multitud de factores.

Por ello, se han seleccionado tres purines diferentes con el fin de poder comparar la influencia que su composición pueda tener sobre su comportamiento en un proceso termoquímico como la pirólisis. La diferencia en su composición radica la mayoría de las veces en el tipo de tratamiento que reciben en la granja (digerido y no digerido) y por supuesto del animal del que proceden (cerdo y vaca).

Los purines utilizados como materia prima en este estudio proceden de tres granjas diferentes ubicadas en Lérida y Navarra y serán designados en este proyecto como:

- Purín PDC, correspondiente a purines de cerdos de una granja de Lérida sometidos a un tratamiento de digestión anaerobia seguida de un proceso de secado.
- Purín PSdC, correspondiente a purines de cerdos de una granja de Navarra únicamente sometidos a un tratamiento de secado.
- Purín PDV, correspondiente a purines de vaca de una granja de Navarra sometidos a un tratamiento de digestión anaerobia seguida de un proceso de secado.

Por otro lado, la caracterización físico-química de los materiales junto con otros factores también influyentes en el proceso tales como el tamaño de partícula o poder calorífico es esencial para poder realizar un análisis más completo de las curvas termogravimétricas, sobre todo, teniendo en cuenta la gran variabilidad de composición que presentan estos residuos.

En este apartado se recogen unas tablas resumen de los parámetros obtenidos mediante análisis inmediato, análisis elemental junto con el poder calorífico superior por cada uno de los tres materiales. Estos análisis han sido realizados en el Grupo de Procesos Termoquímicos y se presentan a continuación en las siguientes tablas. En todas ellas se presentan los valores para el purín tamizado a $dp < 50\mu m$, ya que es la medida seleccionada de partículas durante el estudio previo y “sin tamizado”, que corresponde al purín tal como llegó al laboratorio y molido.

- Análisis inmediato

Tabla 2: Análisis inmediato de los purines

Material	Humedad (% peso)	Volátiles (% peso)	Cenizas (% peso)	Carbono fijo (% peso)
PDC sin tamizado	4,12	61,51	29,00	5,37
PDC <50µm	4,01	57,67	34,74	3,58
PSdC sin tamizado	8,86	46,93	32,68	11,53
PSdC <50µm	5,76	49,96	35,48	8,80
PDV sin tamizado	13,20	59,84	17,50	9,46
PDV <50µm	12,93	54,02	23,80	9,25
Norma analítica	ISO-589-1981	ISO-5623-1974	ISO-1171-1976	Por diferencia*

* El % de Carbono fijo se calcula por diferencia: Carbono fijo(% peso) = 100 – cenizas (% peso) – Humedad(% peso) – Volátiles(% peso)

- Análisis elemental

Tabla 3: Análisis elemental de los purines (base húmeda)

Material	N (% peso)	C (% peso)	H*(% peso)	S (% peso)	O (% peso)
PDC sin tamizado	6,10	26,30	4,60	5,80	28,20
PDC <50µm	5,97	23,67	4,45	4,57	26,60
PSdC sin tamizado	1,08	37,44	4,77	0,78	28,02
PSdC <50µm	1,63	31,23	4,22	0,67	26,45
PDV sin tamizado	1,11	40,92	4,85	0,44	33,96
PDV <50µm	1,55	31,76	3,76	0,28	29,85
Instrumento	Leco Truspec Micro del Laboratorio del GPT				Por diferencia**

*El % de H dado incluye el H de la humedad

** El % de Oxígeno se calcula por diferencia: O(% peso) = 100 – cenizas (% peso) – N(% peso) – S(% peso) – C (% peso) – H (% peso)

- Poder calorífico superior (PCS)

Tabla 4: Poder calorífico superior (PCS) de los purines

Material	PCS (MJ/kg)
PDC sin tamizado	12,04
PDC <50µm	8,15
PSdC sin tamizado	13,06
PSdC <50µm	12,68
PDV sin tamizado	13,93
PDV <50µm	12,07
Norma analítica	ASTM-D-3286-96

Respecto al análisis elemental y al poder calorífico superior, se puede ver que los purines PDV y PSdC son muy similares, mientras que el PDC presenta valores mucho más elevados de N y S y mucho más bajo en C. Esto podría explicar el hecho de que el PDC tenga un valor inferior de poder calorífico superior en comparación con los otros dos purines estudiados.

En materiales orgánicos sometidos a procesos de digestión, el C se concentra mayoritariamente en forma de compuestos solubles mediante detergentes, mientras que en sustancias sin digerir, se concentra principalmente como hemicelulosa (Wnetrazk y cols., 2013).

3.2 Sistema experimental

Los experimentos se han llevado a cabo en una termobalanza de la casa Netzsch modelo Júpiter STA 449 F1&F3 disponible en los laboratorios del Grupo de Procesos Termoquímicos.

Esta termobalanza realiza simultáneamente dos análisis térmicos: calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetrías (TGA). La TGA mide los cambios en la masa de la muestra al aplicar una rampa de temperatura debido a los cambios físicos y/o químicos en el material, mientras que el DSC mide la cantidad de calor absorbida o emitida por una muestra en función de la temperatura y/o tiempo.

Debido a que el DSC no mostraba reproducibilidad en los resultados que arrojaba al repetir los experimentos, ha sido imposible incluir un análisis conjunto de las curvas TGA y DSC. Además, el equipo tiene un límite de velocidad de calentamiento de 15°C/min.

3.3 Experimentación termogravimétrica

En los siguientes apartados se presentan los experimentos llevados a cabo tanto en el estudio previo como los realizados para el análisis cinético en el que se basa este Proyecto.

3.3.1 Estudio previo

En este apartado se recoge un resumen del trabajo previo a los experimentos analizados en este proyecto, necesario para la correcta planificación de los mismos. Este estudio previo permite establecer las condiciones experimentales adecuadas para la posterior realización de los experimentos incluidos en el estudio cinético.

La finalidad última de los experimentos en termobalanza es, en la medida de lo posible, la de hallar la ecuación cinética de la descomposición térmica de los purines, por lo que se debe trabajar en unas condiciones de operación donde la etapa limitante sea la de la reacción química y por tanto no haga resistencia a la transferencia de materia y, además, no exista influencia de procesos de transferencia de calor sobre la velocidad de reacción. Para garantizar al máximo posible estas condiciones, se realizó el estudio previo detallado en el apartado anterior.

A continuación se muestra la tabla donde se recogen los experimentos previos realizados. Como se puede ver se utilizó un único purín para la determinación de las condiciones de operación óptimas para la realización de los experimentos en la termobalanza.

Tabla 5: Experimentos de estudio previo

Experimento	Código	Masa inicial (mg)	T final (°C)	dp (µm)	Caudal de gas, Q (ml/min)	β (°C/min)	Gas utilizado	Observaciones
Exp. 1	PDC-E1	20	900	< 50	50	5	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 2	PDC-E2	30	900	< 50	70	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 3	PDC-E3	20	900	< 50	70	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 4	PDC-E4	30	700	< 50	100	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 5	PDC-E5	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 6	PDC-E6	15	900	< 50	70	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 7	PDC-E7	20	900	50-100	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 8	PDC-E8	20	900	100-150	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 9	PDC-E9	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 10	PDC-E10	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molino bolas. Sin tapa.
Exp. 11	PDC-E11	20	900	< 50	100	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 12	PDC-E12	20	900	< 50	50	15	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.

Se analizó la influencia de 5 parámetros: la masa inicial de la muestra donde se probaron los valores de 15, 20 y 30 mg, el diámetro de partícula (dp), donde se utilizaron muestras de $dp < 50 \mu m$, muestras con dp entre 50 y 100 μm y muestras con dp entre 100 y 150 μm , el caudal de gas, que se estudió con 50, 70 y 100 ml/min, la velocidad de calentamiento, que fue probada con $\beta = 5, 10$ y $15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ y el método de molienda, donde se probó con molino de bolas y molinillo eléctrico.

Tras el análisis de los resultados arrojados por los termogramas, cuyo análisis se mostrará en el apartado 4.1, se eligió trabajar en las siguientes condiciones para el estudio de los purines:

- Masa inicial: $W_o = 20\text{mg}$
- Diámetro de partícula: $dp \leq 50\mu m$
- Caudal de gas: $Q = 50\text{ml/min}$
- Velocidades de calentamiento: $\beta = 5, 10$ y $15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$
- Modo de molienda: Molinillo eléctrico
- Gas: Nitrógeno

Además de esto, y de acuerdo a las conclusiones obtenidas tras el estudio bibliográfico, se decidió realizar los experimentos sin tapar la muestra, con el fin de minimizar las fluctuaciones de la misma.

Por otro lado, se ha de mencionar que las velocidades de calentamiento se han seleccionado por ser los valores más utilizados en la bibliografía para este tipo de estudios, como se puede ver en diversos artículos como Sánchez y cols. (2009) o Baray y cols. (2014), donde también se utilizan velocidades de calentamiento de 5, 10 y $15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ para experimentos con biomasa.

Cabe señalar que los resultados de este estudio cinético se pretender aplicar posteriormente para la simulación de este proceso en reactores de lecho fijo en escala de laboratorio y que las temperaturas van a estar en estos rangos.

3.3.2 Experimentos realizados

A continuación se muestra la tabla donde se recogen los experimentos que han sido realizados y analizados en este proyecto:

Tabla 6: Experimentos realizados en el estudio de los purines

Experimento	Código	Masa inicial (mg)	T final (°C)	dp (μm)	Caudal de gas, Q (ml/min)	β (°C/min)	Gas utilizado	Observaciones
Exp. 1	PDC1	20	900	< 50	50	5	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 2	PDC2	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 3	PDC3	20	900	< 50	50	15	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 4	PSdC1	20	900	< 50	50	5	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 5	PSdC2	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 6	PSdC3	20	900	< 50	50	15	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 7	PDV1	20	900	< 50	50	5	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 8	PDV2	20	900	< 50	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 9	PDV3	20	900	< 50	50	15	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 10	Blanco5	-	900	-	50	5	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 11	Blanco10	-	900	-	50	10	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.
Exp. 12	Blanco15	-	900	-	50	15	Nitrógeno	Molinillo. Sin tapa.

Como se puede ver se han realizado 3 experimentos con cada purín, cada uno a una velocidad de calentamiento diferente con las condiciones escogidas que han sido mostradas en el apartado 3.3, además de los tres blancos que corresponden a un experimentos sin muestra y que servirán al propio equipo para corregir posibles perturbaciones durante los experimentos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se expone un resumen de los resultados más destacados obtenidos durante el desarrollo del trabajo realizado para el presente Proyecto.

Los resultados experimentales se presentan divididos en dos partes: el apartado 4.1, “*Resultados de los experimentos previos*”, que recoge un resumen de los experimentos que permitieron seleccionar las condiciones de trabajo más adecuadas para la realización de los experimentos de termogravimetría, y el apartado 4.2, “*Resultados del estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines*”, donde se muestran los principales resultados correspondientes al estudio termogravimétrico. Posteriormente serán aplicados para el “*Estudio cinético de la descomposición térmica de purines*”, que se resume en el apartado 4.3.

4.1 Resultados de los experimentos previos

A continuación se exponen algunos de los resultados más significativos obtenidos de los experimentos del estudio previo. El objetivo de este estudio, como ya se indicó en el capítulo 3, es obtener las condiciones de operación que aseguren el control de la cinética intrínseca química durante el proceso de tal modo que no haya resistencias a la transferencia de materia o de calor. Todos los experimentos, como se comentó anteriormente, se hicieron con el purín PDC (purín digerido de cerdo).

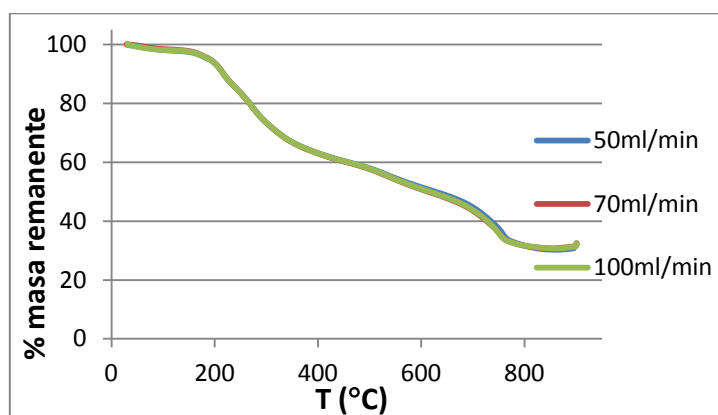


Figura 1: Pérdida de masa para distintos valores de Q

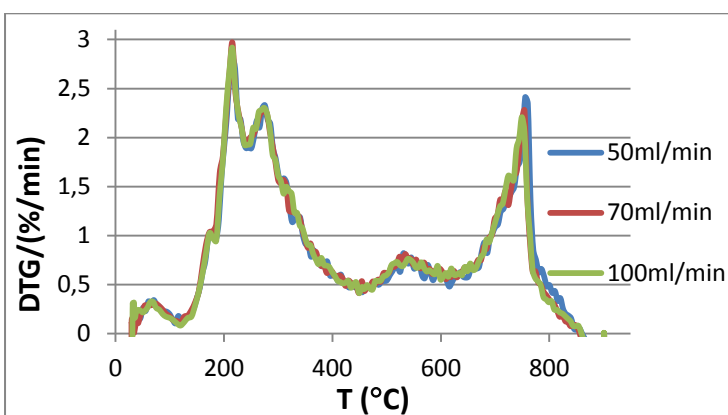


Figura 2: DTG para distintos valores de Q

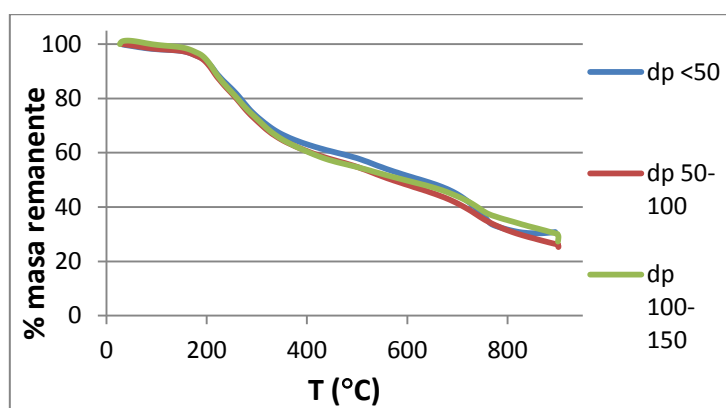


Figura 3: Pérdida de masa para distintos valores de dp

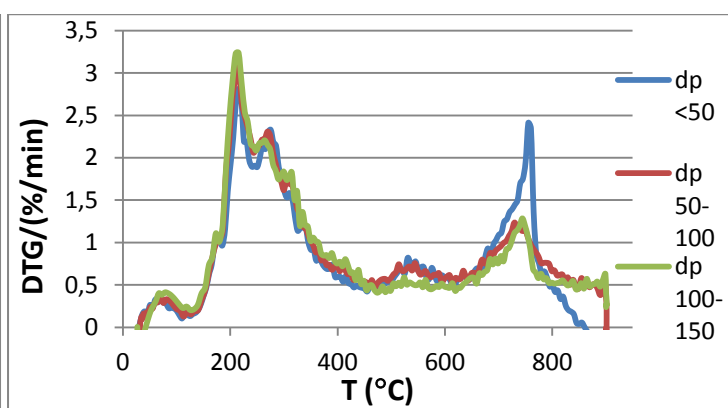


Figura 4: DTG para distintos valores de dp

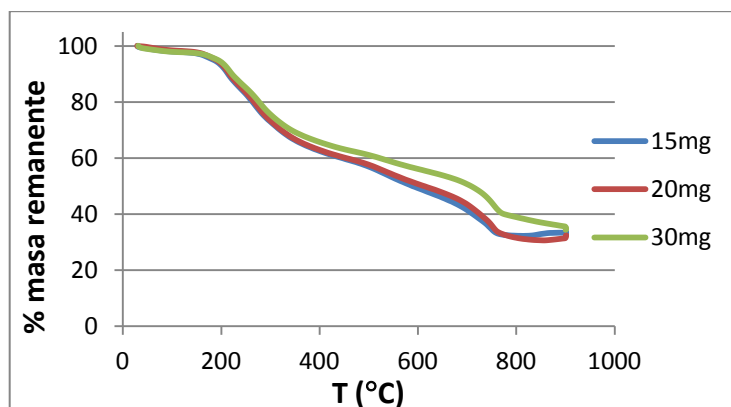


Figura 5: Pérdida de masa para distintos valores de W_0

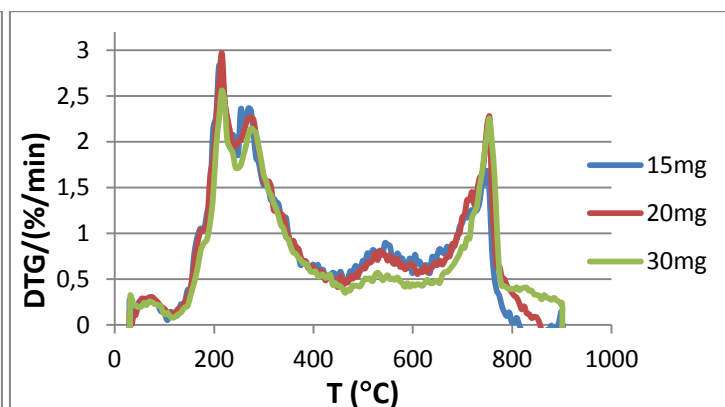


Figura 6: DTG para distintos valores de W_0

Para comenzar, hay que señalar que el eje vertical, % masa remanente, representa el porcentaje de masa que queda respecto a la masa inicial de la muestra: $\frac{\text{masa actual}}{\text{masa inicial}} * 100$ y el DTG, que representa la curva de termogravimetría diferencial y determina la velocidad de cambio de masa en función de la temperatura.

En cuanto a los resultados obtenidos, lo primero que hay que mencionar es la ganancia de masa ocurrida en los primeros instantes del experimento (véase figuras 1, 3 y 5) y que carece de sentido en experimentos de este tipo. Esto se debe a las fluctuaciones que crea el caudal al llegar a la muestra en el instante inicial, sin embargo, no es algo que haya que tener en cuenta ya que en experimentos de termogravimetría el primer fenómeno que ocurre es la etapa de evaporación que no es tomada en cuenta, como se verá más adelante, para la determinación de los parámetros cinéticos.

En lo referente a la modificación de las variables, se observa en las figuras 1 y 2 que la variación de caudal en el rango de valores estudiado no afecta a la curva de descomposición lo que demuestra que con cualquiera de esos valores podríamos trabajar sin que su valor diera lugar a una resistencia difusional apreciable por lo que se eligió el caudal menor, el de 50ml/min, para economizar el gasto de gases.

Sobre la influencia del tamaño de partícula del material, se puede observar en las figuras 3 y 4 que en el pico correspondiente a la descomposición térmica de la materia orgánica (la fracción volátil) apenas hay diferencia entre usar un tamaño u otro de los tres elegidos (los más habituales en bibliografía para el estudio de estos procesos). El segundo pico, que correspondería a la descomposición de la fracción inorgánica, ya a más altas temperaturas, sí que muestra una mayor velocidad de descomposición para el tamaño menor de partícula. Sin embargo, el segundo pico no es de interés en el estudio ya que normalmente la pirólisis no se desarrolla a tan altas temperaturas, en particular, en el grupo GPT en el cual se enmarca este trabajo de investigación, la pirólisis que se suele estudiar en plantas a escala de laboratorio se realiza a unos 500°C-550°C. Así pues, de todos modos se decidió optar por diámetros de partícula <50μm, ya que aunque no había diferencias significativas entre los tres tamaños, el uso de diámetros más pequeños favorecerá mejor la minimización de los fenómenos difusionales (López-Velázquez, 2013).

Finalmente, en relación a la masa de la muestra, este experimento se realizó a un caudal fijo de 70ml/min y aún así se puede ver que 30mg de muestra se descomponen en menor medida que con menos masa inicial, lo que puede indicar limitaciones difusionales, por lo que hay que elegir un tamaño de muestra menor. Se concluyó que ya que 15mg y 20mg arrojaban resultados similares, era preferible la de 20mg ya que se trata de analizar la mayor cantidad de muestra posible dentro de las limitaciones que puedan marcar los equipos disponibles.

Así pues, recordando lo mencionado en el apartado 3.3.1, las condiciones de operación elegidas para la realización de los experimentos termogravimétricos son:

- Masa inicial: $W_0 = 20\text{mg}$
- Diámetro de partícula: $dp \leq 50\mu\text{m}$
- Caudal de gas: $Q = 50\text{ml/min}$
- Velocidades de calentamiento: $\beta = 5, 10 \text{ y } 15^\circ\text{C/min}$
- Gas: Nitrógeno
- Modo de molienda: Molinillo eléctrico

4.2 Resultados del estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines

En este apartado se expone un resumen de los principales resultados obtenidos de los experimentos termogravimétricos realizados en termobalanza en las condiciones de operación seleccionadas en el apartado anterior. La lista completa de los experimentos realizados para este estudio se ha mostrado previamente en la Tabla 6 (apartado 3.3.2). Como se recordará, se realizaron experimentos termogravimétricos para los 3 tipos de purín (PDC, PSdC y PDV) y a tres velocidades de calentamiento para cada caso ($\beta = 5, 10 \text{ y } 15^\circ\text{C/min}$).

Los datos que proporcionan estos experimentos corresponden a la pérdida de masa de las muestras a lo largo del tiempo (y por tanto también en función de la temperatura), lo cual a su vez se puede expresar como % de masa remanente en cada momento (así se representa en las gráficas que se muestran a continuación). Además el software del equipo también proporciona de cada experimento la curva DTG, en unidades de % masa/min, y que corresponde a la derivada de la masa respecto al tiempo, es decir la velocidad de descomposición que hay en cada momento.

Los principales resultados de los experimentos se muestran en las gráficas 7 y 8, que corresponden a la descomposición de los tres purines a una misma velocidad, la de $\beta = 10^\circ\text{C/min}$ (experimentos 1, 4 y 7 de la Tabla 6). Esta gráfica nos permite comparar la descomposición térmica de los tres purines. Por otra parte, las gráficas 9 y 10 ofrecen los datos de los experimentos 1, 2 y 3 de la Tabla 6 correspondientes a un tipo de purín, en este caso el PDC, a las tres velocidades de calentamiento $\beta = 5, 10 \text{ y } 15^\circ\text{C/min}$.

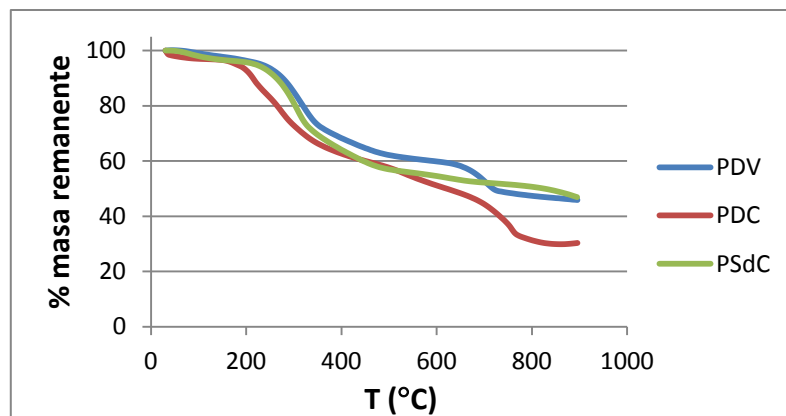


Figura 7: Pérdida de masa de PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

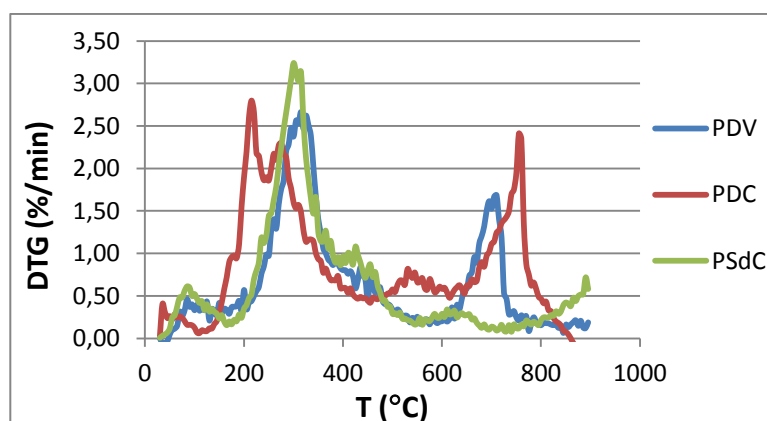


Figura 8: DTG de PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

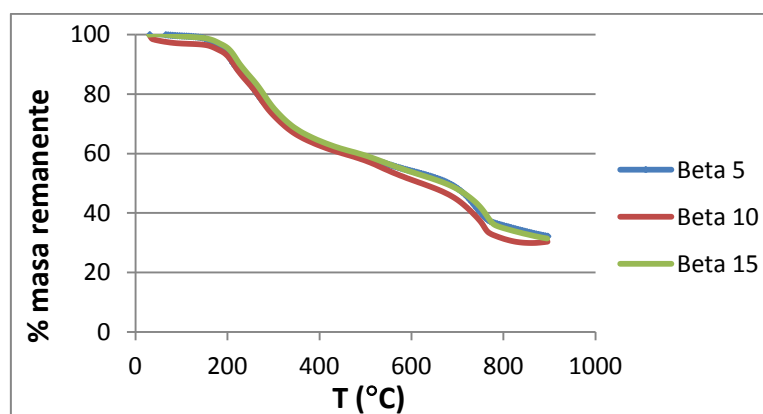


Figura 9: Pérdida de masa de PDC a $\beta = 5, 10$ y $15^\circ\text{C}/\text{min}$

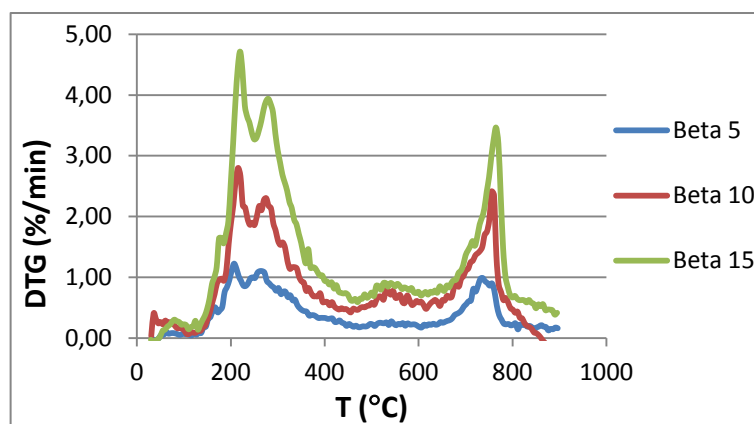


Figura 10: DTG de PDC a $\beta = 5, 10$ y 15 °C/min

En todas las curvas de pérdida de masa se observa una primera fase de descomposición, alrededor de los 100°C que corresponde a la fase de deshidratación de la muestra.

También se puede ver, que los dos purines que fueron sometidos a un tratamiento de digestión anaerobia, (PDV y PDC) presentan en el gráfico del DTG (curva de termogravimetría derivada), dos picos, el común en los tres tipos de purín, que aparece sobre los 300°C que corresponde a la zona de descomposición de materia orgánica, y un segundo pico que aparece sobre los $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ y que corresponde a la zona de descomposición de materia inorgánica (Li y cols., 2011).

Para poder explicar la inexistencia del pico de inorgánicos en el purín PSdC, se trató de visualizar diferencias en las composiciones de los purines, sin embargo el PDV y el PSdC son muy similares, y las únicas diferencias apreciables residen en que el PSdC tiene menor contenido en volátiles y mayor en cenizas.

Para los análisis del estudio cinético, las zonas de deshidratación y de descomposición de materia inorgánica no serán tenidas en cuenta ya que lo que busca este estudio es caracterizar el mecanismo de descomposición de la materia orgánica que forma el purín.

4.3 Estudio cinético de la descomposición térmica de purines

A continuación se presenta un resumen del modelado cinético realizado a partir de los datos obtenidos experimentalmente en termobalanza y que han sido mostrados en el apartado anterior. Este modelado cinético se ha abordado aplicando dichos datos a los diferentes modelos propuestos para este estudio cuya selección y descripción se muestra en el apartado 2.4 de esta memoria.

Como se verá a lo largo de este apartado, los ajustes cinéticos no se han aplicado a todo el intervalo de temperaturas del experimento, sino que ha sido preciso ir probando en tramos determinados. Esto es así debido a que el estudio cinético de materiales tan complejos como son los purines donde puede haber tantas reacciones a la vez e incluso sinergias y efectos indeterminados, precisa la mayor parte de las veces eliminar los datos de los extremos como por ejemplo la etapa inicial de evaporación y la final tras la descomposición de la materia volátil, con objeto de poder obtener matemáticamente una cierta coherencia que permita proceder al modelado cinético. Esta restricción de los intervalos de temperatura para abordar el ajuste cinético es prácticamente una

constante en la bibliografía sobre estudios termogravimétricos de pirólisis en materiales complejos como purines, lodos de depuradora, carbón, etc. (Li y cols. (2011); Otero y cols. (2011); Xu y cols. (2013); Słopiecka y cols. (2012)). Además, aunque se han tratado de minimizar las resistencias difusionales para poder estudiar limpiamente la cinética intrínseca, es probable que en algunos tramos y dependiendo del material, se produzca algún efecto de este tipo. Por todo ello se verá que es necesario trabajar en un rango de temperaturas que comprenda principalmente la descomposición de la materia orgánica presente.

Tras el estudio bibliográfico se determinó que ciertos modelos sólo pueden ser aplicados con garantía de obtener buenos resultados en la zona donde predomina la reacción química, es por esto que para cada purín se eligió un tramo de temperatura diferente para el estudio cinético.

Los tramos han sido elegidos mediante ajustes sucesivos: se seleccionó visualmente el tramo de descomposición de materia orgánica a partir de las gráficas de % de masa remanente frente a T, y se fue acotando hasta que se obtuvieron valores de $R^2 > 0,95$ para los mecanismos de reacción química de órdenes 1 y 2 del modelo de Coats-Redfern (véase Tabla 1). Este tramo se fue acotando (R^2 aumentaba pero disminuía el tramo de T a estudiar) hasta que los modelos isoconversionales mostraban también valores de R^2 elevados (en este caso deben ser valores de $R^2 > 0,98$ (Słopiecka y cols., 2012)) que permitieron el cálculo de E_a y k_0 . Hay que mencionar que R^2 es un número de 0 a 1 que indica cuánto se corresponden los valores estimados con los valores reales. Una línea de tendencia es más fiable cuando R^2 se acerca más a 1.

Tras estos ajustes los tramos seleccionados para cada purín son los siguientes:

- PDC: 160°C - 320°C
- PSdC: 200°C - 340°C
- PDV: 200°C - 365°C

4.3.1 Modelo integral de Coats - Redfern

Como se ha explicado anteriormente, el primer modelo que se evaluó con los datos experimentales obtenidos fue el de Coats-Redfern. Este modelo se basa en proponer diversas expresiones para la función $f(\alpha)$ (véase Tabla 1, apartado 2.4) y en la selección de aquella que ofrezca un ajuste aceptable a los datos experimentales. La validez de este ajuste se establecerá con el valor de R^2 .

Así pues, se aplican los datos de los experimentos termogravimétricos utilizando las distintas expresiones de la Tabla 1, y se realiza la representación de $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ frente a $1/T$. Se obtiene en cada caso el valor del ajuste lineal (R^2), y en aquellos casos que se obtuviera en buen ajuste lineal, de la pendiente (m) y la ordenada en el origen (n) tal como se puede ver en la Ec. 10 (apartado 2.4) se podrían obtener los parámetros cinéticos E_a y k_0 .

De este modo se aplicaron los datos experimentales de todos los experimentos realizados a las ecuaciones de la Tabla 1. Además, en cada uno de los nueve casos se seleccionaron los siguientes tres tramos de temperatura para evaluar el ajuste a las ecuaciones del modelo cinético propuesto:

- Tramo 1: Tramo donde se produce la mayor descomposición de materia orgánica.
- Tramo 2: Tramo desde el final del tramo 1 y hasta una temperatura de 700°C. Se evita de este modo entrar en la zona de descomposición de materia inorgánica.
- Tramo 3: Rango de temperaturas que comprende los dos tramos anteriores.

En todos los casos las gráficas obtenidas, que se muestran en su totalidad en el Anexo III, siguen un mismo patrón. Como muestra de ello se exponen a continuación las gráficas obtenidas para el caso del PDC a $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$.

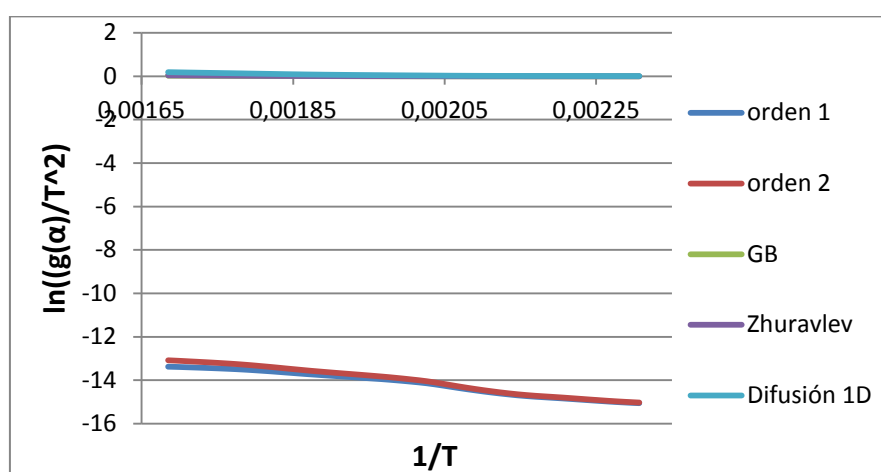


Figura 11: PDC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 160°C-320°C

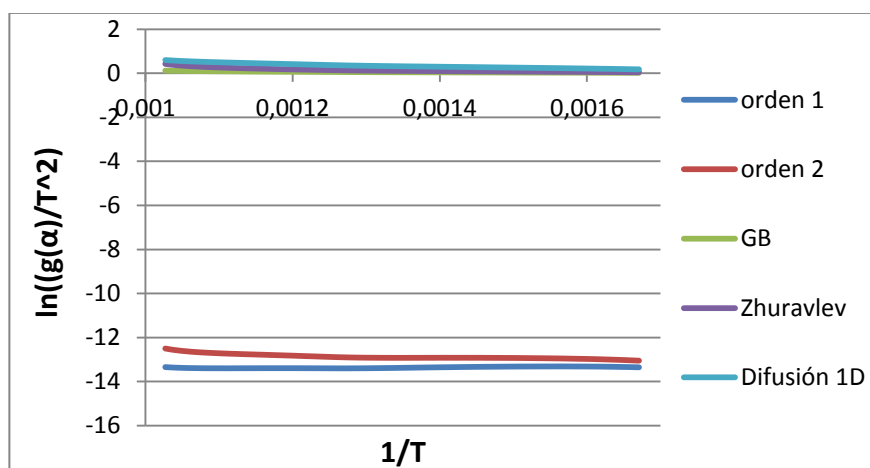


Figura 12: PDC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 325°C-700°C

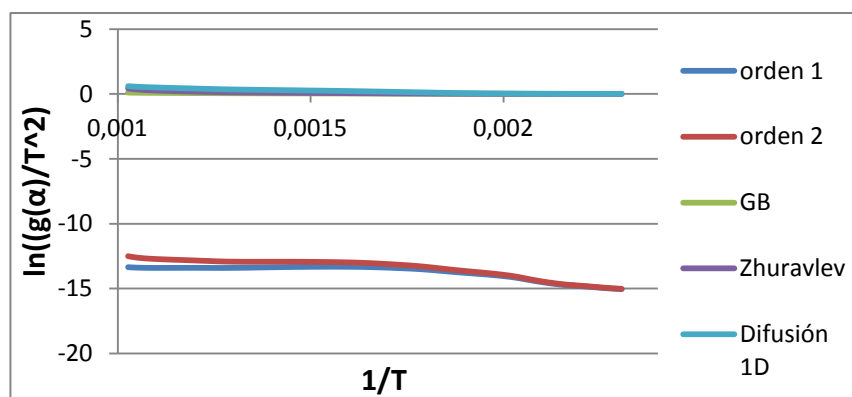


Figura 13: PDC ($\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$). Modelo Coats - Redfern tramo 160°C - 700°C

Se puede ver que las series correspondientes a las ecuaciones donde se supone que predomina la reacción química (orden 1 y orden 2) quedan agrupadas en la parte inferior de los gráficos, mientras que la correspondientes a mecanismos donde predomina la difusión quedan agrupadas en la parte superior, sin embargo, para ver realmente qué ecuaciones ajustan mejor, se visualizó el valor de R^2 para cada serie de datos. A continuación se presentan unas tablas resumen para cada purín correspondiente al ajuste realizado en el tramo seleccionado, que corresponde a la zona de mayor descomposición de materia orgánica:

Tabla 7: Purín PDC. Coats – Redfern. Resultados tramo 160°C - 320°C

$\beta\text{ (}^{\circ}\text{C/min)}$	Mecanismo	m	n	$E_a\text{ (KJ/mol)}$	$k_0\text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
5	Orden 1	-3837,40	-6,34	31,90	33,85	0,9519
5	Orden 2	-4482,80	-4,90	37,27	167,66	0,9738
10	Orden 1	-2980,70	-8,19	24,78	8,23	0,9815
10	Orden 2	-3424,80	-7,19	28,47	25,90	0,9892
15	Orden 1	-4392,30	-5,48	36,52	273,68	0,9766
15	Orden 2	-4975,90	-4,19	41,37	1133,44	0,9886

Tabla 8: Purín PSdC. Coats – Redfern. Resultados tramo 200°C - 340°C

$\beta\text{ (}^{\circ}\text{C/min)}$	Mecanismo	m	n	$E_a\text{ (KJ/mol)}$	$k_0\text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
5	Orden 1	-3856,40	-6,72	32,06	23,20	0,9782
5	Orden 2	-4666,70	-5,04	38,80	151,63	0,9698
10	Orden 1	-3866,70	-7,16	32,15	30,00	0,9775
10	Orden 2	-4388,70	-6,08	36,49	100,54	0,9719
15	Orden 1	-3895,10	-6,85	32,38	61,62	0,9651
15	Orden 2	-4587,50	-5,42	38,14	304,80	0,9534

Tabla 9: Purín PDV. Coats – Redfern. Resultados tramo 200°C - 365°C

$\beta\text{ (}^{\circ}\text{C/min)}$	Mecanismo	m	n	$E_a\text{ (KJ/mol)}$	$k_0\text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
5	Orden 1	-3838,90	-7,15	31,92	15,04	0,9819
5	Orden 2	-4483,60	-5,82	37,28	66,24	0,9789
10	Orden 1	-3614,30	-7,86	30,05	14,01	0,9776
10	Orden 2	-4087,90	-6,88	33,99	41,94	0,9738
15	Orden 1	-3628,00	-7,57	30,16	28,04	0,9664
15	Orden 2	-4257,70	-6,28	35,40	119,93	0,9564

Se puede ver que tanto el mecanismo que supone un mecanismo de reacción de primer orden como el mecanismo que considera un segundo orden ajustan de manera muy similar, siendo algo más altos los valores de R^2 para orden 2 en el caso del PDC y de orden 1 en los casos de los purines PSdC y PDV.

La similitud de ambos órdenes de reacción entra en concordancia con los resultados de algunos artículos de la bibliografía (Ebrahimi-Kahrizsangi, 2008) ya que si bien sigue siendo uno de los modelos más utilizados, no arroja resultados del todo realistas, debido a que haciendo uso de mecanismos simples como pueden ser los órdenes 1 y 2 de reacción en el tramo adecuado (aquél donde haya un mecanismo que predomina la reacción química), van a obtenerse siempre ajustes lineales, por lo que no va a servir para hallar unos buenos valores de los parámetros cinéticos.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que una de las limitaciones del modelo de Coats – Redfern es su ineficacia a la hora de analizar cinéticas en mecanismos de reacción complejos, donde el mecanismo de reacción cambia a lo largo de la reacción (Ebrahimi-Kahrizsangi, 2008). Dado que los materiales de este estudio son heterogéneos, los resultados arrojados por este método no nos van a servir para hallar unos valores de los parámetros cinéticos, sino para acotar los tramos dónde se puede considerar que predomina un mecanismo de reacción química.

A continuación se muestra una tabla con valores de los parámetros cinéticos E_a y k_0 encontrados durante la revisión bibliográfica y que han sido calculados mediante el modelo de Coats – Redfern:

Tabla 10: Valores bibliográficos de los parámetros cinéticos para el modelo de Coats - Redfern

Material	E_a (KJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	β (°C/min)	Método
Caña de azúcar ¹	53,5	0,28	10	Coats - Redfern
Tallo de algodón ¹	102	1,22	10	Coats - Redfern
Alga Nannochloropsis gaditana ²	113,2	3,40E+06	10	Coats - Redfern
Alga Chlorella vulgaris ²	124,9	5,20E+07	10	Coats - Redfern
Alga Scenedesmus almeriensis ²	126,1	3,90E+07	10	Coats - Redfern
Granos de café ³	370,80	1,98E+04	5	Coats - Redfern
Basura urbana ³	460,60	2,26E+04	5	Coats - Redfern

¹ Li y cols. (2011)

² López-González (2014)

³ Wilson y cols. (2011)

Como se puede ver, los valores hallados en la bibliografía son algo superiores a los que se han obtenido con los purines estudiados, sin embargo, no se va a dar validez a estos parámetros cinéticos ya que no parece correcto hablar de un valor único de E_a y k_0 para caracterizar la descomposición térmica de estos materiales, por lo que este modelo ha servido únicamente para acotar el tramo de temperaturas en el que poder aplicar los siguientes modelos.

En el Anexo III quedan recogidas todas las gráficas y las tablas resumen con los ajustes obtenidos para los diferentes purines a las tres velocidades de calentamiento y en los diversos tramos de ajuste considerados.

4.3.2 Modelo isoconvensional

En este apartado se exponen las gráficas y los valores de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de ellas, usando los modelos isoconvensionales de KAS, Friedman y FWO para el caso PDC. El conjunto de todos los resultados queda recogido en el Anexo III, donde se muestran las gráficas y los ajustes de los tres purines estudiados.

Como ya se indicó anteriormente en esta memoria, los métodos isoconvensionales se utilizan para estimar el valor de la energía de activación sin necesidad de conocer el mecanismo de reacción y se basan en el empleo de valores de temperaturas a conversión constante $T(\alpha)$, para distintas velocidades de calentamiento (β) . Este tipo de modelos son útiles cuando la ecuación cinética cambia con la temperatura, y por tanto es de esperar que a lo largo del experimento y, por tanto, a las distintos valores de temperatura, se obtengan diferentes valores de los parámetros cinéticos en vez de un único valor constante de ambos (E_a y k_0) como ocurría en el modelo de Coats - Redfern. Esto es propio de materiales con muchos componentes distintos como es el caso de los purines.

Los ajustes se han realizado en el tramo de temperatura seleccionado gracias al modelo de Coats - Redfern, ya que como se ha mencionado anteriormente para la aplicación de estos modelos es necesario que predomine un mecanismo de reacción química, y como se pudo comprobar, pequeñas variaciones de menos de 10 grados por arriba o por debajo de las temperaturas seleccionadas para el intervalo hacían que no se consiguieran ajustar satisfactoriamente estos modelos.

A continuación se presentan las gráficas obtenidas para el purín PDC para los modelos KAS, Friedman y FWO:

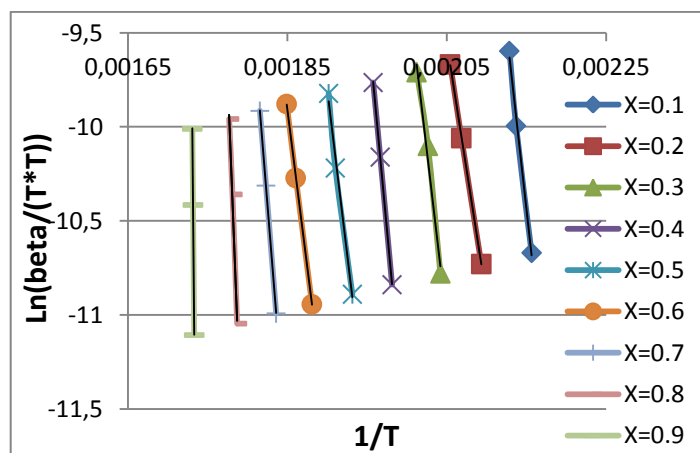


Figura 14: PDC: Modelo KAS. Tramo 160-320°C

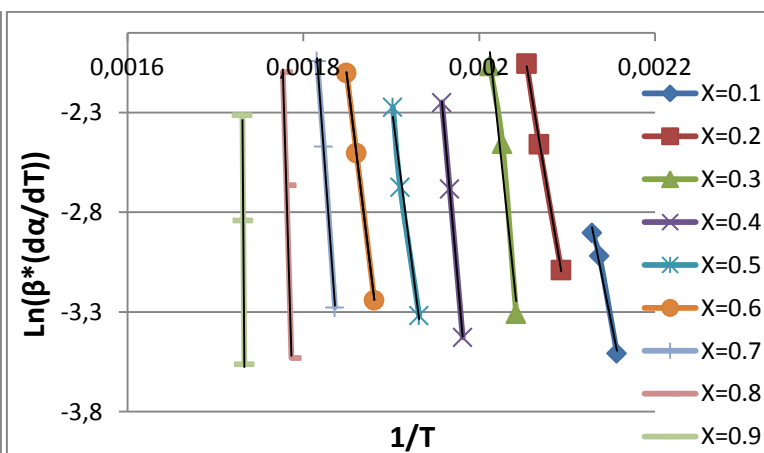


Figura 15: PDC: Modelo Friedman. Tramo 160-320°C

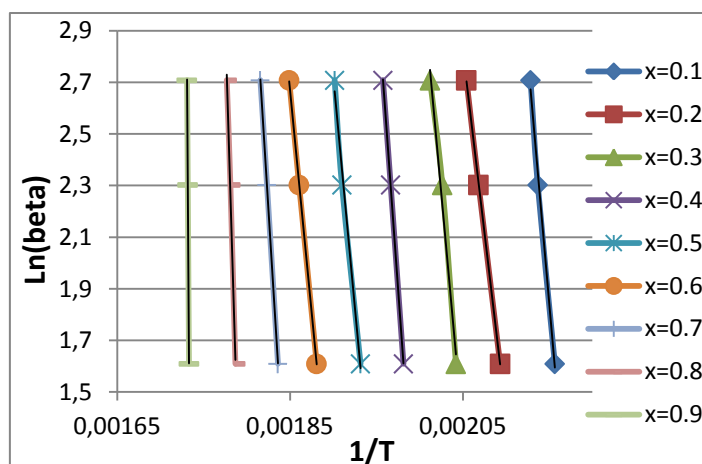


Figura 16: PDC: Modelo FWO. Tramo 160-320°C

Tras el ajuste, este método proporciona un valor de energía de activación (E_a) y un valor del factor preexponencial (k_0) para cada valor de conversión, lo que demuestra que la cinética del proceso implica algo más complejo que una simple reacción de primer orden con unos parámetros cinéticos constantes. Se puede observar en la siguiente tabla la variación que estos parámetros experimentan a lo largo del proceso.

Tabla 11: PDC. Resultados de los modelos isoconversionales

	KAS		Friedman		FWO	
α	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$
0,1	311,35	1,07E+34	183,689	1,66E+19	303,334	3,39E+33
0,2	224,469	4,61E+23	218,192	4,08E+22	220,992	6,62E+22
0,3	297,973	1,68E+31	346,843	5,53E+35	291,045	5,66E+29
0,4	376,715	4,44E+38	412,731	2,83E+41	366,124	4,85E+36
0,5	290,216	8,51E+28	283,058	2,59E+27	284,114	8,91E+26
0,6	278,577	1,26E+27	299,195	2,43E+28	273,279	8,66E+24
0,7	439,145	1,39E+42	0,506	4,27E+47	426,092	2,35E+39
0,8	917,807	1,30E+86	1206,278	5,60E+111	881,307	2,99E+82
0,9	3650,087	+	4123,544	+	3478,784	+

Por un lado, como ya adelantaban artículos en la bibliografía (Li y cols., 2011), el modelo de Friedman siempre da lugar a valores algo distintos a los obtenidos mediante los métodos FWO y KAS. Esta diferencia se debe a que el método de Friedman, al ser un modelo diferencial, amplifica el ruido del instrumento, lo que hace que sea necesario para corregirlo aumentar el suavizado de los datos, perdiendo así precisión.

Por otro lado, a la vista de los resultados, cabe señalar los valores tan diferentes que se obtienen a partir de la conversión $\alpha = 0,7$ para el caso de Friedman y de $\alpha = 0,8$ para KAS y FWO. Aunque no haya un motivo aparente que pueda explicar del todo este comportamiento, se puede ver que las últimas zonas de la curva de descomposición (véase Figura 10) para el tramo de temperaturas seleccionado tienen muchas más fluctuaciones. Además, casi en la totalidad de los artículos publicados con estos modelos cinéticos, sólo se muestran valores hasta $\alpha = 0,7$ (Słopiecka y cols., 2007; Otero y cols., 2011) o hasta $\alpha = 0,5$ (Sánchez y cols., 2009). También incluso se han presentado estudios que

terminan sus resultados en distintos valores α (Damartzis y cols., 2011) dependiendo de la sustancia estudiada, lo que hace suponer que la parte final del tramo analizado estos modelos no siempre arrojan buenos valores.

También hay que mencionar los altos valores obtenidos en el cálculo de los factores pre-exponenciales. Sin embargo, no se consideran no válidos ya que en estos materiales tan heterogéneos se han encontrado valores de este factor desde 10^{-1} hasta 10^{66} como muestra la Tabla 12, además de que muchos artículos ni siquiera recogen los valores que les han proporcionado sus datos y que si se calculan son similares a los órdenes de magnitud obtenidos en este estudio.

A continuación se muestra una tabla donde se recoge un resumen de los valores encontrados en la bibliografía tras la aplicación de modelos isoconversionales:

Tabla 12: Valores bibliográficos de los parámetros cinéticos para modelos isoconversionales (valores promedio)

Material	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Método
Carbón ¹	114,4	-	5,10 y 25	FWO
Purín ¹	138,9	-	5,10 y 25	FWO
Mezcla carbón - Purín ¹	119,6	-	5,10 y 25	FWO
Tallos de planta de cardo ²	229,7	3,91E+19	5,10,20 y 30	FWO
Tallos de planta de cardo ²	224,5	1,38E+21	5,10,20 y 30	KAS
Hojas de planta de cardo ²	242,0	5,66E+30	5,10,20 y 30	FWO
Hojas de planta de cardo ²	350,1	2,16E+33	5,10,20 y 30	KAS
Cáscara de nuez ²	293	-		KAS
Alga ³	203,3 - 361,7	1E+37 - 1E+57		Friedman
Alga ³	194,7 - 337,5	1E+47 - 1E+66		FWO
Alga ³	195,7 - 343,9	1E+32 - 1E+50		KAS
Tallo de palma ⁴	542	-		FWO
Cascarilla de café ⁴	370	-		FWO
Purín de pollo ⁵	175,33	1,30E+14	5,10,15 y 20	FWO
Purín de vaca ⁵	169,42	2,96E+13	5,10,15 y 20	FWO

¹ Otero y cols. (2011)

² Versan y cols. (2006)

³ Mahmoud (2014)

⁴ Skodras (2007)

⁵ Xu y cols. (2013)

Si se comparan estos valores bibliográficos con los obtenidos al aplicar estos modelos para los purines en este estudio, se puede observar que existe similitud en los órdenes de magnitud aunque es lógico que existan variaciones en este tipo de materiales. Por otro lado, que existan esas diferencias lleva a pensar que ocurren muchas reacciones durante el proceso de descomposición.

4.3.3 Modelo multifraccional

Otro de los modelos cinéticos seleccionados para el presente estudio por considerarlo adecuado para el análisis cinético de purines es el modelo multifraccional, explicado en el apartado 2.4.3 de esta

memoria. Para su aplicación se consideraron las hipótesis de que el material estaba formado por 1, 2 ó 3 pseudocomponentes. Hay que añadir que este modelo ya ha sido estudiado con anterioridad en el Grupo de Procesos Termoquímicos en harinas cárnicas (Ayllón, 2009) arrojando resultados aceptables para la hipótesis de 3 pseudocomponentes.

Hay que recordar que este modelo necesita tener unos valores de partida de f_{i0} y $f_{i\infty}$ para cada componente así como de sus valores de E_{ai} y k_{0i} . Lo que realiza después este modelo es una serie de iteraciones en las que se ajustan estos valores de partida tratando de minimizar al máximo posible la diferencia:

$$\left(\frac{df_{calculada}}{dT} - \frac{df_{experimental}}{dT} \right)^2 \quad (Ec. 27)$$

cuyo método de cálculo se detalla en el Anexo II.

Para la elección de los valores iniciales de estas cuatro variables (f_{i0} , $f_{i\infty}$, E_{ai} y k_{0i}) no hay un procedimiento claro en la bibliografía: en algunos estudios toman como valores de partida de E_{ai} y k_{0i} promedios de los resultados obtenidos con algún método isoconversional (Zhenqi y cols., 2008) pero en la mayoría no se refleja el método de elección de estos valores. Lo mismo ocurre con los parámetros f_{i0} y $f_{i\infty}$. Esto podría dar a entender que no son muy importantes los valores de partida, sin embargo, y como se puede ver en el Anexo III, hay una gran dependencia de los resultados que arroja este modelo cinético con los datos iniciales, algo que también se afirma en estudios como el de Ayllón y cols. (2005) o Xu y cols. (2013).

En este Proyecto, como valores de partida de f_{i0} y $f_{i\infty}$ de cada caso, se utilizaron valores calculados a partir de las gráficas, así para el caso de 1 fracción $f_{i0} = 1$ ya que es la totalidad de la muestras y $f_{i\infty}$ tomará el valor de la función experimental en el punto final. Para los valores de E_{ai} y k_{0i} se hicieron múltiples pruebas con promedios de los valores obtenidos mediante los modelos isoconversionales como ocurre en el estudio de Zhenqi y cols. (2008) e incluso se añadió como prueba el poner de partida valores de E_a y k_0 calculados en este estudio por medio del método de Coats-Redfern sin obtener en ningún caso resultados satisfactorios por parte del programa ya que no se satisfacían todas las condiciones impuestas.

A la vista de estos resultados se concluyó que la función *Solver* no era suficientemente potente para cumplir todos los requisitos por lo que era mejor su programación en *Matlab*. Sin embargo, y teniendo en cuenta estudios más recientes (Cao y cols., 2014), se decidió pasar al siguiente modelo (Modelo DAEM) ya que ambos parten de la suposición de que el material original está compuesto por varios componentes y éste último es mucho más preciso (Scott y cols., 2006) en cuanto a la cantidad de componentes que forman la muestra.

En el Anexo II se muestra un resumen de lo que se implementó en el programa así como su resolución paso a paso.

4.3.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM)

El modelo DAEM es, como se ha mencionado, uno de los más recientes y mejor aceptados modelos para el tratamiento de datos obtenidos por termogravimetría para materiales complejos (Cao

y cols., 2014; Shen y cols., 2011; Cai y cols., 2013). En este apartado se muestran los resultados obtenidos al aplicarlo al purín PDC. El conjunto de resultados obtenidos para los tres purines quedan reflejados en el Anexo III.

Como se recordará, este modelo supone que el material está formado por n componentes que se descomponen individualmente siguiendo una cinética de primer orden caracterizada por un valor de E_a y k_0 , y en cada momento será una de esas reacciones la que predomine sobre el resto y, por tanto, describa el proceso de descomposición global en ese instante.

Para comenzar, se obtuvieron las parejas de datos de E_a y k_0 para cada valor de conversión mediante la Ec. 26. Esos valores se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 13: Purín PDC. Valores de E_a y k_0 obtenidos con la ecuación DAEM

α	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$
0,05	441,37	1,0003E+51
0,10	311,35	5,53E+34
0,15	162,02	2,50E+17
0,20	224,47	1,13E+24
0,25	187,30	5,43E+19
0,30	297,97	2,57E+31
0,35	269,35	9,86E+27
0,40	376,72	4,74E+38
0,45	28,97	1,79E+28
0,50	290,22	6,69E+28
0,55	307,09	1,38E+30
0,60	278,58	7,51E+26
0,65	258,29	3,68E+24
0,70	439,15	6,30E+41
0,75	337,26	4,12E+31
0,80	917,81	4,41E+85

Una vez obtenido estos parámetros cinéticos, se procedió a calcular los valores de f_{i0} mediante el programa *Matlab*. En la tabla que se muestra a continuación se resaltan las parejas de valores E_a y k_0 que llevan asociado un valor de f_{i0} distinto de cero.

Tabla 14: Purín PDC. Valores de f_{i0} obtenidos para $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

α	f_i	f_{i0}	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$
0,05	f1	0,00625	441,37	1,0003E+51
0,10	f2	0,00620	311,35	5,53E+34
0,15	f3	0,05182	162,02	2,50E+17
0,20	f4	0,00803	224,47	1,13E+24
0,25				
0,30				
0,35	f5	0,02954	269,35	9,86E+27
0,40	f6	0,00638	376,72	4,74E+38
0,45	f7	0,00842	28,97	1,79E+28
0,50	f8	0,03780	290,22	6,69E+28
0,55	f9	0,02030	307,09	1,38E+30

Cont. Tabla 14: Purín PDC. Valores de f_{i0} obtenidos para $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

α	f_i	f_{i0}	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$
0,60				
0,65				
0,70				
0,75				
0,80	f10	0,29381	917,81	4,41E+85

Estos resultados reflejan que el purín PDC para $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ puede ser caracterizado como un material compuesto por 10 componentes que se descomponen individualmente con una cinética de orden 1 con su correspondiente valor de E_a y k_0 , de modo que, por ejemplo, cuando se lleve una conversión $\alpha=0,05$, la reacción que predomina sobre las demás y que en ese momento caracteriza el proceso tendrá una $E_a = 441,37$ KJ/mol y un $k_0 = 1,0003\text{E}51\text{min}^{-1}$.

En las próximas figuras (Figuras 19, 20 y 21) se muestran las gráficas más utilizadas para el análisis de los resultados obtenidos con este modelo (Cao y cols., 2014):

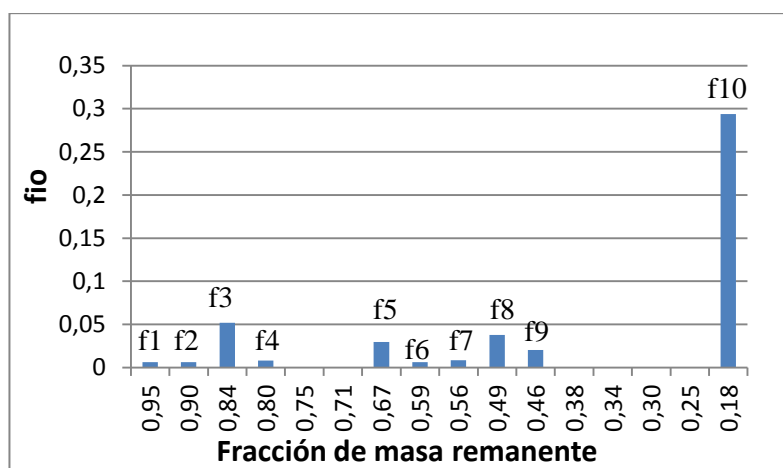


Figura 17: PDC. f_{i0} vs. fracción de masa remanente ($1-\alpha$)

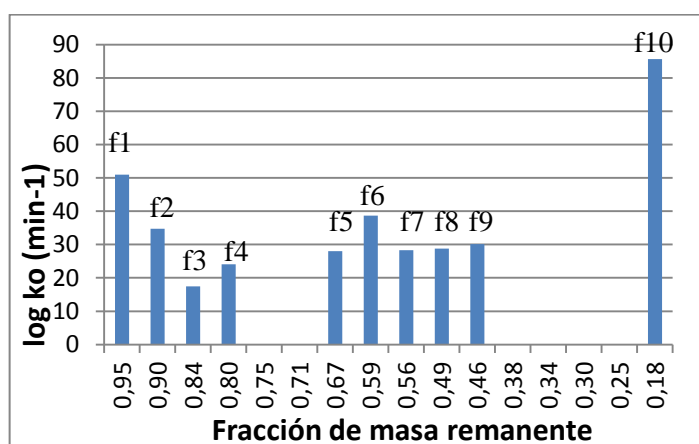


Figura 18: PDC. $\log k_0$ vs. fracción de masa remanente ($1-\alpha$)

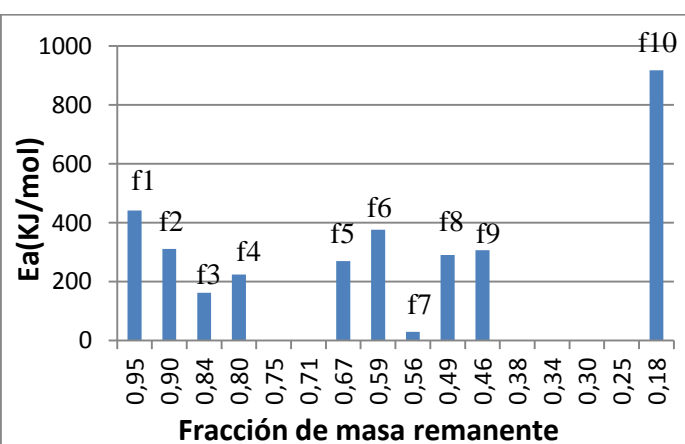


Figura 19: PDC. E_a vs. fracción de masa remanente ($1-\alpha$)

Se puede ver que hay claramente 3 grupos diferenciados, el grupo I (entre 0,95 y 0,80, formado por las fracciones f1 a f4), que se correspondería con la descomposición de los detergentes neutros

solubles, el grupo II (entre 0,67 y 0,46, formado por las fracciones f5 a f9) que correspondería con la descomposición de la celulosa y el grupo III, que se corresponde con la descomposición de la lignina (fracción f10) (Caballero y cols., 1997; Conesa y cols., 2003).

Faltaría la zona de reacción de la hemicelulosa que se produce entre la zona de descomposición de los compuestos solubles en detergentes neutros y la región de descomposición de la celulosa a unos valores de fracción de masa remanente en torno a 0,9 o 0,85, lo que hace ver que se ha solapado con la descomposición de los compuestos solubles en detergentes neutros.

Atendiendo a los resultados obtenidos para los tres purines y las tres velocidades de calentamiento (véase Anexo III), se puede ver que cada purín se descompone en un número diferente de fracciones para cada velocidad de calentamiento (β), sin que haya relación aparente entre el número de fracciones y β , tal como se puede ver en la siguiente tabla:

Tabla 15: Número de componentes iniciales obtenidos con el modelo DAEM

	PDC	PSdC	PDV
$\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7	9	11
$\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	10	8	9
$\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	8	7	11

Por otro lado, atendiendo a la composición y según estudios como el de Wnetrazk y cols. (2013), los purines sometidos a tratamientos de digestión (en este estudio PDC y PDV) deberían presentar un mayor número de compuestos solubles en detergentes neutros mientras que los purines no digeridos deberían presentar más compuestos en la zona de descomposición de la hemicelulosa. Sin embargo, como se ha mencionado antes esta dos zonas quedan solapadas (véase Anexo III) por lo que no es posible determinar si se cumple esa afirmación sin realizar un análisis químico más detallado de los materiales a estudiar.

Finalmente, en las gráficas siguientes se muestra la comparación de las curvas obtenidas con *Matlab* y las curvas experimentales para $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con el fin de comprobar si los resultados obtenidos para los valores de las fracciones iniciales f_{i0} pueden ser considerados correctos:

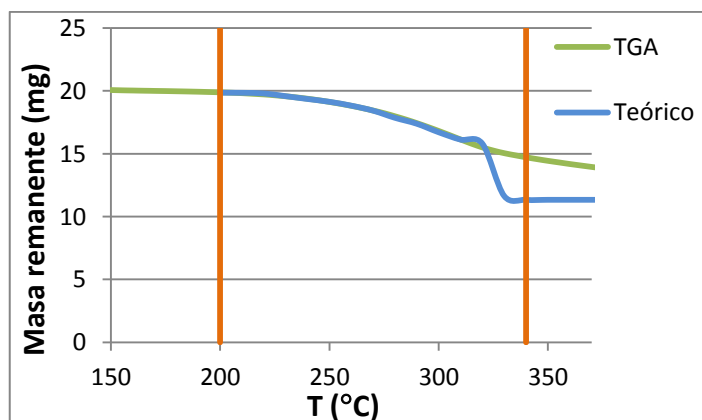
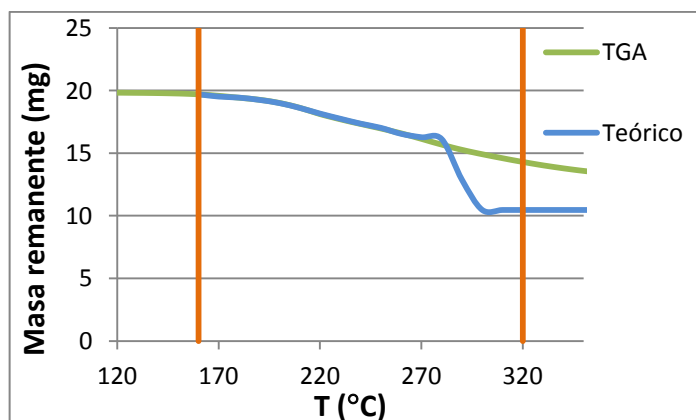


Figura 20: PDC. Masa remanente vs. T (°C) ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Figura 21: PSdC. Masa remanente vs. T (°C) ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

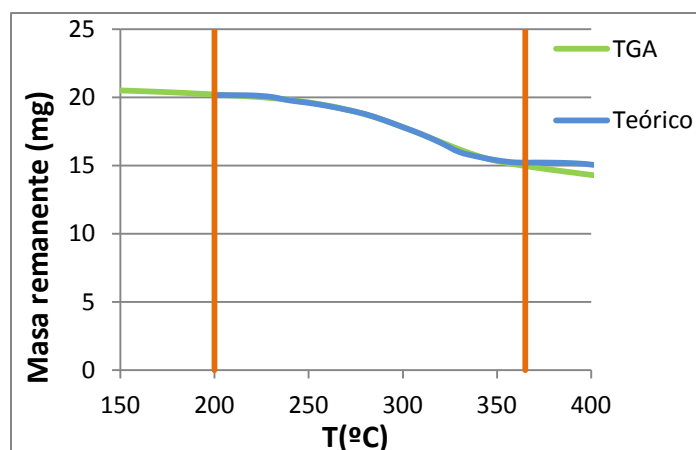


Figura 22: PDV. Masa remanente vs. T (°C) ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Como se puede ver, hasta la zona final ajustan perfectamente las curvas, lo que sirve para afirmar que los resultados obtenidos son aceptables excepto para la zona de descomposición de la lignina. Esto se debe a que, como se mencionó en el apartado 4.3.2 referente a los modelos isoconversionales, estos métodos en la parte final no ajustan siempre del todo bien, y la ecuación DAEM (Ec. 26) utilizada para el cálculo de las parejas de datos E_a y k_0 es de ese tipo, por lo que entra dentro de lo normal que en esa última zona, el modelo teórico no coincida con los datos experimentales, principalmente en los purines PDC y PSdC que son los que peores ajustes muestran en ese último tramo.

En el Anexo III quedan detallados todos los resultados de los tres tipos de purín a las 3 velocidades de calentamiento.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En este Proyecto se ha realizado un estudio cinético de la descomposición térmica de 3 tipos de purines (purín de cerdo sometido a un tratamiento de digestión anaerobia seguido de un proceso de secado, purín de cerdo únicamente sometido a un proceso de secado y purín de vaca sometido a un tratamiento de digestión anaerobia seguido de un proceso de secado) a partir de datos obtenidos mediante la realización de experimentos termogravimétricos.

Las principales conclusiones obtenidas del estudio termogravimétrico de la descomposición térmica de purines son:

- Las curvas obtenidas de descomposición y de velocidad de descomposición coinciden con las encontradas en la bibliografía como se puede ver por ejemplo en estudios como el de Krushna y cols.(2014) o Xu y cols.(2013).
- La curva de descomposición puede dividirse en cuatro zonas:
 - La primera tiene lugar en el rango de temperaturas de 30°C-200°C aproximadamente y es donde tiene lugar la deshidratación de la muestra.
 - La segunda zona se produce entre 200°C-340°C aproximadamente y es donde ocurre la mayor parte de la descomposición (concretamente la descomposición de la materia orgánica).
 - La tercera zona está comprendida entre 340°C-650°C aproximadamente y prácticamente no ocurre ningún tipo de descomposición.
 - La última parte de descomposición (cuarta zona) tiene lugar entre 650°C-900°C y corresponde con la zona de descomposición de materia inorgánica.
- Sólo los purines sometidos a un tratamiento de digestión anaerobia presentan un pico de descomposición de materia inorgánica.
- El purín PDC presenta un pico de descomposición de materia orgánica con dos máximos, lo que sugiere que es necesario realizar análisis más completos en cuanto a la composición de los materiales para poder caracterizarlos correctamente.

Las principales conclusiones del estudio cinético de la descomposición térmica de purines son:

- El modelo de Coats – Redfern no es válido para determinar unos valores para los parámetros cinéticos debido a que proporciona un único valor promedio para todo el intervalo de temperaturas que se está analizando, algo que no es razonable de suponer en materiales tan complejos como son los purines cuya cinética de reacción cambia conforme avanza el proceso de pirólisis.
- El modelo de Coats – Redfern permite determinar los tramos de temperatura del experimento donde predomina la reacción química sobre los fenómenos difusionales y viceversa.

- Los modelos isoconversionales necesitan ser aplicados en un rango de temperaturas donde predomine claramente la reacción química. Para hallar este rango con precisión es necesario recurrir a métodos como el de Coats – Redfern.

- Los modelos isoconversionales arrojan unos valores de E_a y k_0 que cambian conforme avanza la descomposición térmica (a cada valor de conversión, α , le corresponde una pareja de valores E_a y k_0) lo que queda en concordancia con el hecho de que la cinética de los purines no puede describirse con unos valores promedio de E_a y k_0 debido a su composición. Además estos valores obtenidos entran dentro del rango de valores hallados en la revisión bibliográfica (Otero y cols., 2011; Skodras, 2014).

- El modelo isoconversional diferencial de Friedman presenta valores algo distintos a los que proporcionan los modelos isoconversionales integrales de KAS y FWO debido a que precisa de mayor suavizado en los datos para disminuir el ruido del instrumento (amplificado por el propio método en su resolución).

- Los modelos isoconversionales a valores de conversión elevados ($\alpha > 0.80$) no permiten obtener con precisión los valores de los parámetros cinéticos de E_a y k_0 , de ahí que en muchos artículos de la bibliografía no incluyan esos valores de α en sus estudios (Slopiecka y cols., 2007; Sánchez y cols., 2009).

- El modelo multifraccional es muy dependiente de los valores que se introduzcan inicialmente para f_{i0} , $f_{i\infty}$, E_{ai} y k_{0i} y la bibliografía no detalla con qué criterio deben ser seleccionados.

- El modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM) es un modelo mucho más preciso que el modelo multifraccional ya que existen ecuaciones que permiten el cálculo de los valores iniciales y permite la suposición de más fracciones iniciales.

- El modelo DAEM presenta distintos resultados de f_{i0} dependiendo de la velocidad de calentamiento (β), sin embargo, es posible simular los resultados de cualquier velocidad una vez calculados los valores de f_{i0} para una β .

- Si se calculan los parámetros E_a y k_0 iniciales a partir de la ecuación DAEM presenta las mismas restricciones que los modelos isoconversionales ya que esta ecuación es similar a la del modelo isoconversional de KAS, por lo que en los últimos tramos del intervalo (los correspondientes a los valores de E_a y k_0 calculados para $\alpha > 0.80$) el modelo teórico y el modelo experimental presentan diferencias.

Como trabajo futuro se plantea, en primer lugar, tratar de obtener unos análisis químicos de los purines que permitan determinar los compuestos o al menos las familias de compuestos presentes, con el fin de poder establecer mejores relaciones entre los resultados obtenidos y la composición de cada purín.

Por otro lado, conseguir alguna muestra de otros purines permitiría observar mejor las diferencias según el tipo de animal, tratamiento del purín o incluso forma de limpieza de la granja.

En lo referente al estudio cinético como tal, sería interesante para el modelo DAEM generar las parejas de valores de E_a y k_0 mediante otros mecanismos distintos a la ecuación DAEM como el propuesto por Cai y cols. (2014). De este modo se aseguraría el poder tener unos valores buenos para todo el intervalo de temperaturas del experimento y no sólo para el tramo donde los modelos isoconversionales ajusten.

6. BIBLIOGRAFÍA

Akahira, T.; sunose, T.; "Joint convention of four electrical institutes", *Science Technology* 16 (1971), pp. 22-31.

Ayllón, M.; Tesis doctoral: "Estudio del aprovechamiento energético de harinas cárnicas mediante procesos termoquímicos: pirólisis y gasificación". Universidad de Zaragoza (2009).

Ayllón, M.; Gea, G.; Murillo, M.B.; "Kinetic study of meat and bone meal pyrolysis: an evaluation and comparison of different possible kinetic models", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74 (2005), pp. 445-453.

Baray, M.R.; Marqués da Silva, M.; Meléndez, M.; "Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of Apple pomace", *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014), pp. 16619-16627.

Caballero, J.A.; Conesa, J.A.; Font, R.; "Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42 (1997), pp. 159-175.

Cai, J.; Wu, W.; Liu, R.; "An overview of distributed activation energy model and its application in the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36 (2014), pp. 236-246.

Cai, J.; Wu, W.; Liu, R.; "Sensitivity analysis of three-parallel-DAEM-reaction model for describing rice straw pyrolysis", *Bioresource Technology* 132 (2013), pp. 423-426.

Cantrell, K.B.; "Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities", *Bioresource Technology* 99 (2008), pp. 7941-7953.

Cao, H.; Xin, Y.; Wang, D.; "Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model", *Bioresource Technology* 172 (2014), pp. 219-225.

Chouten, S.; "Bioenergy from cattle manure? Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil", *Global Change Biology Bioenergy* 4 (2012), pp. 751-760.

Chun, Y.N.; Ji, D.W.; Yoshikawa, K.; "Pyrolysis and gasification characterization of sewage sludge for high quality gas char production", *Journal of Mechanical Science and Technology* 27 (2013), pp. 263-272.

Coats, A.V.; Redfern, J.P.; "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature* 201 (1964), pp. 68-69.

Coma, J.; Bonet, J.; "Producción ganadera y contaminación ambiental" XX Curso de Especialización FEDNA (2004), pp 237 -272.

Conesa, J.A.; Fullana, A.; Font, R.; "Thermal decomposition of meat and bone meal", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 70 (2003), pp. 619-630.

Damartzis, Th.; Vamvuka, D.; Sfakiotakis, S.; "Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA)", Bioresource Technology 102 (2011), pp. 6230-6238.

Ebrahimi - Kahrizsangi, R.; Abbasi, M.H.; "Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA", Transactions of Nonferrous Metals Society of China 18 (2008), pp. 217-221.

Espejo, C.; "Sistemas de explotación ganadera: notas en torno a su concepto", Lurralde 19 (1996), pp. 89-104.

Flynn, J.H.; Wall, L.A.; "A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data", Polymer Letters 4 (1966), pp. 323-328.

Friedman, H.; "Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry.", Polymer Science 6 (1964), pp. 333-338.

García de Galón, J.; Rodríguez, J.I.; "Curso de Visual Basic", Escuela Superior de Ingenieros Industriales de San Sebastián (Universidad de Navarra, 1999).

Ginstling, A.M.; Brounstein, B.I.; "Diffusion kinetics of the reaction in spherical particles", Zhurnal Prikladnoi Khimii (Journal of Applied Chemistry of the USSR) 23 (1950), pp.1249-1259.

Gobierno de Aragón; "Plan de Gestión Integral de los Residuos de Aragón"(2009). Disponible en: http://www.aragon.es/DepartamentosOrganismosPublicos/Departamentos/DesarrolloRuralSostenibilidad/AreasTematicas/MA_Residuos/ci.01_Plan_Gestion_Integra_Residuos.detalleDepartamento.

Huan, Y.F.; Kuan, W.H.; Chiueh, P.T.; "A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis", Bioresource Technology 102 (2011), pp. 9241-9246.

Iglesias, L.; "El estiércol y las prácticas agrarias respetuosas con el medio ambiente", Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (1995).

Kaminsky, W.; Kummer, A.B.; "Fluidized bed pyrolysis of digested sewage sludge", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 16 (1989), pp. 27-35.

Kim, Y.; Parker, W.; "A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil", Bioresource Technology 99 (2008), pp. 1409-1419.

Kissinger, H.; "Reaction kinetics of differential thermal analysis", Analytical Chemistry 29 (1957), pp. 1702-1706.

Kumar, S.; Agrawalla, A.; Singh, R.K.; "Thermogravimetric Analysis of Groundnut Cake", International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2, No. 4 (2011).

Krushna, P.; Mohanty, K.; "Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis", Renewable Energy 63 (2014), pp. 337-344.

Li, D.; Chen, L.; Zhang, X.; "Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae", Biomass and Bioenergy 35 (2011), pp. 1765-1772.

López-González, D.; Fernández-López, J.L.; Valverde, L.; "Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry", Applied Energy 114 (2014), pp. 227-237.

López-Velázquez, M.A.; Santes, V.; Balmaseda, J.; "Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 99 (2013), pp. 170-173.

Mahmoud, S.; Nathan, H.; Sammy, S.; "Pyrolysis kinetics of algal consortia grown using swine manure wastewater", Bioresource Technology 169 (2014), pp. 658-660.

Manara, P.; Zabaniotou, A.; "Towards sewage sludge based biofuels via thermochemical conversion – A review", Renewable & Sustainable Energy Reviews 16 (2012), pp. 1657-1665.

Mishra, G.; Bhaskar, T.; "Non isothermal model free kinetics for pyrolysis of rice straw", Bioresource Technology 169 (2014), pp. 614-621.

Miura, K.; "A new simple method to estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model from three sets of experimental data", Energy and Fuels 9 (1995), pp. 302-307.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P.H.; "Pyrolysis of Wood/biomass for bio-oil: A critical review", Energy & Fuels 20 (2006), pp. 848-889.

Otero, M.; Sánchez, M.E.; Gómez, X.; "Co-firing of coal and manure biomass: A TG-MS approach", Bioresource Technology 102 (2011), pp. 8304-8309.

Pandey, K.; Verma, L.; Verma, A.K.; "L-stable Simpson's 1/3 rule and Burgers' equation", Applied Mathematics and Computation 218 (2011), pp. 1342-1352.

Riopérez, J.; Rodríguez, M.L.; "Gestión, manejo y tratamiento tecnológico del purín de cerdo", Dossier de Gestión de Residuos del Mundo Ganadero (Octubre 2007).

Ro, K.S.; Cantrell, K.B.; Hunt, P.G.; "Thermochemical conversion of livestock waste: Carbonization of swine solids", Bioresource Technology 100 (2009), pp. 5466-5471.

Saad, E.; M.E., M.; “Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DGT)”, *Energy Conversion and Management* 85 (2014), pp. 165 – 172.

Sánchez, M.E.; Otero, M.; Gómez, X.; “Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes”, *Renewable Energy* 34 (2009), pp. 1622-1627.

Scott, S.A.; Dennis, J.S.; Davidson, J.F.; Hayhurst, A.N.; “Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge” *Fuel* 85 (2006), pp 1248-1253.

SENER grupo de ingeniería S.A.; “Sistema integrado de gestión de purines de porcino, logística de recogida y transporte. Proceso Valpuren.”, Taller demostrativo sobre el aprovechamiento energético de purines en Extremadura (2010).

Shen, D.K.; Gu, S.; Jin, B.; “Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods”, *Bioresource Technology* 102 (2011), pp. 2047-2052.

Skodras, G.; Grammelis, P.; Basinas, P.; “A kinetic study on the devolatilisation of animal derived byproducts”, *Fuel Processing Technology* 88 (2007), pp. 787-794.

Slopiecka, K.; Bartocci, P.; Fantozzi, F.; “Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar Wood pyrolysis”, *Applied Energy* 97 (2012), pp. 491-497.

Tu, D.; Dong, H.; Shang, B.; “Pyrolysis behaviour of selected manures using TG-FTIR techniques livestock environment VIII”, *Proceedings of the International Symposium* (2008).

Versan, M.; Özgür, E.; “Thermal analysis and kinetics of biomass samples”, *Fuel Processing Technology* 106 (2013), pp. 739-743.

Vlaev, L.T.; Markovska, I.G.; Lyubchev, L.A.; “Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk”, *Thermochimica Acta* 406 (2003), pp. 1-7.

Vyazovkin, S.; “Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy”, *Journal of Chemistry* 22 (2001), pp. 78-83.

Wilson, L.; Yang, W.; Blasiak, W.; “Thermal characterization of tropical biomass feedstocks”, *Energy Conversion and Management* 52 (2011), pp. 191-198.

Wnetrzak, R.; Kwapinski, W.; Peters, K.; “The influence of the pig manure separation system on the energy production potentials”, *Bioresource Technology* 136 (2013), pp. 502-508.

Xu, Y.; Chen, B.; “Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis”, *Bioresource Technology* 146 (2013), pp. 485-493.

Zhengqi, L.; Zhao, W.; Meng, B.; “Kinetic study of corn Straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models”, *Bioresource Technology* 99 (2008), pp. 7616-7622.

Zhuravlev, L.T.; “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, *Colloids and Surfaces* 173 (2000), pp. 1-38.

7. NOMENCLATURA

dp	Diámetro de partícula (μm)
E_a	Energía de activación (J/mol o KJ/mol)
E_{ai}	Energía de activación asociada a la fracción i (J/mol o KJ/mol)
f	Suma de las fracciones f_i (Adimensional)
\bar{f}	Vector que contiene los valores f_{i0} para todas las reacciones
f_i	Fracción a tiempo t del componente i (Adimensional)
f_{i0}	Fracción inicial del componente i (Adimensional)
$f_{i\infty}$	Fracción a tiempo final del componente i (Adimensional)
f_{∞}	Suma de las fracciones $f_{i\infty}$ (Adimensional)
k_0	Factor preexponencial (\min^{-1} o s^{-1})
k_{0i}	Factor preexponencial asociado a la descomposición del componente i (\min^{-1} o s^{-1})
k_i	Constante cinética asociada al componente i (\min^{-1} o s^{-1})
k	Constante cinética (\min^{-1} o s^{-1})
\bar{M}	Vector que contiene la masa de muestra remanente a diferentes tiempos
M_0	Masa a tiempo cero en el modelo DAEM (corresponde a la T del inicio del pico)(mg)
n	Número de parejas de valores utilizados en el modelo DAEM (Adimensional)
N_f	Número de fracciones/pseudocomponentes del material a pirolizar (Adimensional)
$p(z)$	Polinomio que representa la integral de Arrhenius en el modelo de Coats-Redfern
Q	Caudal (ml/min)
R	Constante de los gases $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$
t	Tiempo (min o s)
T	Temperatura ($^{\circ}C$ o K)
T_0	Temperatura inicial ($^{\circ}C$ o K)
\bar{T}	Temperatura promedio del intervalo ($^{\circ}C$ o K)
T_{final}	Temperatura final del intervalo ($^{\circ}C$ o K)
W_0	Masa inicial de la muestra (mg)
W_{final}	Masa final de la muestra (mg)
W_t	Masa de la muestra a tiempo t (mg)
z	Variable ficticia introducida en el modelo de Coats-Redfern para el cálculo de la integral
α	Conversión (Adimensional)
β	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}C/min$)
$f(\alpha)$	Función del método de descomposición cinética que sólo depende de la conversión

$g(\alpha)$	Integral de $\frac{1}{f(\alpha)}$
ω	Fracción inerte (carbono fijo y cenizas) de masa de la muestra (Adimensional)
Ψ	Expresión de la doble exponencial en el modelo DAEM
$\overline{\Psi}$	Matriz cuyos componentes i, j vienen dados por $\Psi_i(t_j)$
Ψ_i	Valor de $\Psi_i(t)$ para la reacción i $\left(= \exp \left[-k_{0i} * \int_0^t \exp \left(\frac{-E_i}{R*T(t)} \right) dt \right] \right)$