

ANEXOS

ANEXO I:

PROBLEMÁTICA DE LOS PURINES

ANEXO I: PROBLEMÁTICA DE LOS PURINES

El purín se puede definir como el residuo orgánico generado en las explotaciones ganaderas como resultado de la mezcla de las deyecciones sólidas y líquidas junto con restos de alimentos, agua de los abrevaderos, aguas de lavado y, en ocasiones, agua de lluvia.

Son muy variados los factores que influyen en la cantidad producida y en la composición de los purines (Iglesias, 1995), pero entre ellos se pueden destacar:

- Tipo de ganado: la cantidad y los nutrientes presentes varían tanto con la especie como dentro de ésta con el tipo de animal.
- Alimentación: la dieta que se suministra al ganado depende tanto del tipo de ganado como del destino del animal ya que no se alimenta del mismo modo a un animal en fase de engorde que de un animal en crecimiento. Esto hace que varíe tanto la cantidad producida como el contenido en nitrógeno, fósforo y potasio.
- Condiciones ambientales: hay que considerar factores como la adición de agua de lluvia o de limpieza o si se mezclan con desperdicios como restos de paja o de pienso.
- Duración del almacenado: con el tiempo el purín suele perder nutrientes bien por las filtraciones al suelo o bien por la volatilización de sus componentes.

A continuación se presenta un resumen de la situación actual de la producción y gestión de los dos tipos de purines que se presentan en este Proyecto: purines de cerdo y purines de vaca.

I.1 Purines de cerdo

En la actualidad, España cuenta con un censo de ganado porcino que supera los 26 millones de cabezas, las cuales producen anualmente más de 50 millones de toneladas de purines. Estas cifras suponen el 20% de la producción de la Unión Europea y colocan a España como el cuarto mayor productor del mundo por detrás de China, Estados Unidos y Alemania.

La distribución de la población porcina en España se detalla en la Tabla I.1 mostrada a continuación (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014):

Tabla I.1: Censo de ganado porcino en España (2014)

Comunidad Autónoma	Total animales
Galicia	1.066.130
Asturias	20.011
Cantabria	3.812
País Vasco	32.357
Navarra	559.543
La Rioja	135.808
Aragón	5.432.062
Cataluña	6.648.288
Baleares	69.239

Cont. Tabla I.1: Censo de ganado porcino en España (2014)

Comunidad Autónoma	Total animales
Castilla y León	3.656.583
Madrid	29.193
Castilla La Mancha	1.395.359
Comunidad Valenciana	1.103.151
Región de Murcia	2.084.784
Extremadura	1.300.827
Andalucía	2.427.440
Canarias	61.085
TOTAL ESPAÑA	26.025.672

Teniendo en cuenta la superficie de estas regiones, hay que señalar que las zonas con mayor densidad de ganado porcino son Cataluña (con más de 200 cabezas por km²) seguidas por Aragón y la Región de Murcia (con un censo de 100-200 cabezas por km²).

La problemática medioambiental de la producción ganadera se debe principalmente a tres motivos (Coma y Bonet, 2004):

- Las explotaciones ganaderas se han desligado del sector agrícola y, por tanto, en zonas de alta producción intensiva existen numerosas explotaciones sin superficie agrícola donde utilizar los purines generados.
- El censo porcino ha ido aumentando mientras que la superficie agraria útil ha ido disminuyendo.
- La dimensión de las explotaciones ganaderas ha aumentado notablemente.

Esto hace, que de esos 50 millones de toneladas de purín haya algo más de un 30% que no disponen de terreno agrícola para su aplicación. A estos purines se les denominan purines excedentes (Espejo, 1996).

Los purines de porcino, no aplicados de forma adecuada al suelo generan básicamente los siguientes problemas, debido principalmente a su contenido en N y P:

- Malos olores
- Eutrofización de las aguas (crecimiento acelerado de las algas que causa trastornos a las poblaciones biológicas del medio acuático)
- Acidificación de los suelos
- Emisión de gases de efecto invernadero

Las soluciones que se han planteado para paliar y prevenir estos problemas medioambientales son:

- Transporte. Aparentemente es la solución más sencilla y consistiría en transportar los purines a zonas donde existe déficit de nitrógeno. El problema es que los purines están constituidos por un 95% de agua, con lo que su transporte a distancias mayores de 20km–30km resulta inviable principalmente

desde el punto de vista económico. En la tabla siguiente se muestran los costes del transporte de purines:

Tabla I.2: Costes medios en función de las distancias

Distancia (km)	Coste (€/Tn)	Sistema de transporte necesario
10	1	Tractor agrícola
20	1,6	Tractor agrícola
30	2,5	Camión cisterna
40	3	Camión cisterna

- Plantas centralizadas de reducción mediante secado térmico. Estas plantas son las que han dado solución a los purines en zonas de elevada concentración durante los últimos años, sin embargo, la disminución en las subvenciones hacen que sea inviable el que se pongan en funcionamiento nuevas plantas y el mantenimiento de las que ya estaban abiertas.

- Plantas con aprovechamiento energético mediante producción de biogás. El problema de estas plantas es que económicamente no son viables sin aportación de ayudas por lo que las que existen se encuentran cerradas.

I.2 Purines de vaca

En España el problema de los purines de vaca está menos extendido debido a que el censo de ganado vacuno es notablemente inferior al porcino: hay 5.920.000 vacas censadas frente a los más de 26.000.000 de cerdos en España (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, 2014).

Sin embargo, como se muestra en la tabla siguiente, los purines de vaca son también bastante contaminantes en lo referente al nivel de nitrógeno que contienen: 4,4 g de nitrógeno /kg del purín de vaca frente a 7,0 g de nitrógeno /kg del purín de cerdo. Si tenemos estos datos en cuenta, el purín de gallina sería el más contaminante con 9,0 g de nitrógeno /kg, sin embargo las cantidades en las que se produce son muy bajas en comparación con el resto de animales por lo que cuando se habla de problemática de purines no son tenidas en cuenta.

Tabla I.3: Comparación de la producción de purín anual

Material	Producción (kg/año)	Nitrógeno (kg/año)	Fósforo (kg/año)	Potasio (kg/año)
Purín de vaca ¹	20.200	89	18	85
Purín de ternero ²	2.200	6,6	1,3	4,4
Purín de cerdo ³	1.600	11,2	3,4	5,3
Purín de gallina ⁴	80	0,72	1,3	0,3

¹ Vaca adulta

² Plaza de ternero (2,2 animales/año)

³ Cerdo adulto

⁴ Gallina ponedora

Los posibles tratamientos para la gestión de los purines de vaca son similares a los utilizados para la gestión de purines de cerdo por lo que están sujetos a los mismos problemas.

ANEXO II:
MODELOS CINÉTICOS DE
DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

ANEXO II: PROCEDIMIENTOS DE RESOLUCIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA

En este anexo se detalla el procedimiento de resolución de los modelos matemáticos utilizados en este Proyecto, incluyendo los cálculos realizados con las herramientas informáticas de *Excel*, *Visual Basic* y *Matlab* en los casos en los que ha sido necesaria su utilización.

II.1 Modelo integral de Coats - Redfern

Este modelo utiliza mecanismos de reacción simples (supone una cinética única para el intervalo de temperatura que se esté analizando). Es el modelo más sencillo que se puede aplicar a los experimentos de descomposición térmica y como resultados se obtienen un valor de E_a y k_0 promedio para todo el rango de temperaturas estudiado.

Los pasos para la resolución mediante este modelo son los siguientes:

- 1) A partir de los datos obtenidos por la termobalanza se calcula la conversión en cada punto según la Ec. 2 de la memoria.
- 2) Se calculan los términos a la izquierda del igual de la Ec. 10 de la memoria, según las ecuaciones de la Tabla 1 dependiendo del mecanismo cinético que se vaya a estudiar.
- 3) Se realiza la representación gráfica de $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ frente a $\frac{1}{T}$ de todos los mecanismos que se quieran estudiar.
- 4) Con el ajuste lineal de aquellos casos que tengan coeficientes de regresión elevados ($R^2 > 0,95$) se calculan los valores de E_a a partir de la pendiente de la recta de ajuste y de k_0 del valor de la ordenada en el origen.

II.2 Modelos isoconversionales

El procedimiento seguido para hallar el valor de los parámetros cinéticos en los modelos isoconversionales es similar en los tres métodos utilizados (Friedman, KAS y FWO) y se detalla paso a paso a continuación:

- 1) Lo primero que se realizó fue seleccionar correctamente el tramo de temperaturas en el que podíamos aplicar estos modelos. Este paso si bien puede realizarse aproximadamente por medio visual (observando donde aparece el pico de descomposición), seleccionar el rango exacto de temperaturas que garantice que van a obtenerse buenos resultados en los ajustes de las rectas requiere de algún modelo como el de Coats–Redfern que separe los tramos donde predominan los fenómenos difusionales de las zonas donde predomine la reacción química.
- 2) Para ese tramo de temperatura y para cada valor de β se calculó el valor de la conversión para cada punto.

3) Para los valores de conversión desde $\alpha=0,05$ hasta $\alpha=0,90$ para cada valor de β se anotaron las temperaturas que correspondían a esos valores de conversión. Esas temperaturas son las que se utilizaran para representar los términos a la izquierda del igual de las ecuaciones 13, 14 y 15 de la memoria.

4) Una vez representadas gráficamente estas se ecuaciones, se ajustaron linealmente. De esas ecuaciones de ajuste se obtiene el valor de E_a de la pendiente y, posteriormente, de la ordenada en el origen el valor de k_0 tras suponer un mecanismo de reacción de primer orden.

II.3 Modelo multifraccional

Como se ha explicado, este modelo necesita como datos de partida unos valores aproximados de f_{i0} , $f_{i\infty}$, E_{ai} y k_{0i} para cada fracción supuesta y arroja como solución el valor final de cada una de estas variables.

Aunque, como se ha mencionado en apartados anteriores, no se consiguió que el método arrojase buenos valores, los pasos para su resolución con el programa *Excel* fueron los siguientes:

1) Se calculó la función f experimental como w_i / w_{i0} a partir de los datos obtenidos en la termobalanza.

2) Se calculó la derivada de la función f experimental respecto a la derivada de la temperatura $\frac{df \text{ experimental}}{dT}$ en cada instante.

3) Con el fin de ajustar los parámetros se deben calcular las funciones f y $\frac{df \text{ calculada}}{dT}$ para ello se comenzará calculando el valor f.

4) $\frac{df \text{ calculada}}{dT}$ se calcula como la suma de las velocidades de descomposición de todas las fracciones: $\sum \frac{df_i}{dT}$. Para el cálculo de esa velocidad de descomposición lo primero que se calculó es el término de la exponencial mediante la aproximación de Simpson $\frac{1}{3}$ (Pandey y cols., 2011).

5) A continuación se calcularon las diferentes velocidades de descomposición, $\frac{df_i}{dT}$, para cada uno de los pseudocomponentes como: $\frac{df_i}{dT} = (f_{i0} - f_{i\infty}) * \exp(-k_{0i}/\beta * \text{Integral}) * \frac{k_{0i}}{\beta} * \exp(-\frac{E_{ai}}{RT})$

6) La función f calculada se puede escribir como un sumatorio de todas las fracciones supuestas: $\sum (f_{i0} - f_{i\infty}) * \exp(-k_{0i}/\beta * \text{Integral}) + f_\infty$ siendo f_∞ el valor de la función f experimental en el tiempo final.

7) Para ajustar los parámetros, se calculará la diferencia: $\left(\frac{df \text{ calculada}}{dT} - \frac{df \text{ experimental}}{dT} \right)^2$ en cada punto.

8) A continuación, y mediante su programación en *Visual Basic* (García de Galón y cols., 1999), se implementó el siguiente código, que permitió la realización de las iteraciones pertinentes con el fin de minimizar la diferencia del paso anterior:

```
Sub resolver()
    ' 1) RESET
    Application.Run "Solver.xlam!SolverReset"

    ' 2) NUEVO ANÁLISIS
    If Range("O8").Value = 1 Then
        Application.Run "Solver.xlam!SolverOk", "$O$17", 2, 0,
    "$F$7,$G$7,$H$7"
    Else
        If Range("O8").Value = 2 Then
            Application.Run "Solver.xlam!SolverOk", "$O$17", 2, 0,
    "$C$14,$D$14,$G$14,$G$15,$H$14,$G$15"
        Else
            If Range("O8").Value = 3 Then
                Application.Run "Solver.xlam!SolverOk", "$O$17", 2, 0,
    "$F$22,$F$23,$F$24,$G$22,$G$23,$G$24,$H$22,$G$23,$H$24"
            Else 'otro caso 'vbInformation es el cuadro donde aparece el
mensaje ERROR
                MsgBox "El valor de la celda O8 debe ser 1, 2 o 3",
vbInformation, "ERROR"
                Exit Sub
            End If
        End If
    End If

    ' 3) RESTRICCIONES
    'Sintaxis
    'El valor 1 es o igual o menor (<=)
    'El valor 2 es (=)
    'El valor 3 es mayor o igual (>=)
    'El valor 4 es un entero.
    'El valor 5 es un binario (valor cero o uno)

    If Range("O8").Value = 1 Then
        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$D$8", 2, "A0_1f"
    Else
        If Range("O8").Value = 2 Then
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$C$14", 1, "1"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$C$14", 3, "0"
        'que no sea negativo
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$D$14", 1,
    "fexp_final" 'fiinf menor que fexp_final
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$D$14", 3, "0"
        'que no sea negativo
    End If
End Sub
```

```

        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$D$14", 1, "$C$14"
'fiinf menor que fi0
        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$G$14", 3, "0"
'que no sea negativo
        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$G$15", 3, "0"
'que no sea negativo
        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$H$14", 3, "0"
'que no sea negativo
        Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$H$15", 3, "0"
'que no sea negativo
        'Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$O$17", 1, "1"
    Else
        If Range("O8").Value = 3 Then
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$D$25", 2,
"$F$25"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$22", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$23", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$24", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$22", 1, "1"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$23", 1, "1"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$F$24", 1, "1"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$G$22", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$G$23", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$G$24", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$H$22", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$H$23", 3, "0"
            Application.Run "Solver.xlam!SolverAdd", "$H$24", 3, "0"

        Else 'otro caso '(MsgBox es lo que muestra)
            MsgBox "El valor de la celda O8 debe ser 1, 2 o 3",
vbInformation, "ERROR"
            Exit Sub
        End If
    End If
End If

' 4) RUN
Result = Application.Run("Solver.xlam!SolverSolve", True)

' 5) TERMINAR ANALISIS
Application.Run "Solver.xlam!SolverFinish"

' 6) REPORTAR EXITO DEL ANALISIS
If Result <= 3 Then
    'Sintaxis
    'Result = 0, Solución encontrada, optimizado y con
restricciones satisfechas
    'Result = 1, Converge, restricciones satisfechas

```

```

    'Result = 2, No se puede mejorar, restricciones satisfechas
    'Result = 3, Parado al número máximo de iteraciones
    MsgBox "Solver encontro una solucion", vbInformation,
"SOLUCION ENCONTRADA"
Else
    'Result = 4, Solver no converge
    'Result = 5, No existe solución
    Beep
    MsgBox "Solver fue incapaz de encontrar una solucion.", vbExclamation, "SOLUCION NO ENCONTRADA"
End If
End Sub

```

9) Una vez implementado el código, se tiene minimizado el valor de la diferencia $\left(\frac{df_{calculada}}{dT} - \frac{df_{experimental}}{dT} \right)^2$ y los valores nuevos de las variables f_{i0} , $f_{i\infty}$, E_{ai} y k_{0i} que sob las que satisfacen que esa diferencia sea la menor.

II.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM)

Este modelo, como se ha explicado en el apartado 2.4.4 de la memoria, sirve para obtener los valores de las fracciones iniciales de los compuestos que forman el material analizado. Los pasos seguidos en la resolución mediante este método han sido:

1) Haciendo uso de la Ec. 26, se han representado gráficamente los valores de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ frente a $\frac{1}{T}$ para cada purín. Esto nos produce unos valores de E_a y k_0 para cada valor de conversión de cada purín. Los pasos para poder llegar a realizar las gráficas son los descritos en al apartado II.2.

2) Con estos valores, se procedió a calcular los valores de f_{i0} mediante el programa *Matlab*. El código implementado para estos cálculos, que representa a las ecuaciones 23 a 25 de memoria, se muestra a continuación:

```

clear all
dire='Nombre de la carpeta\';

load([dire 'E.mat']) %cargar fichero con los valores de E_a
load([dire 'koi.mat']) %cargar fichero con los valores de k_0
load([dire 'MWF600.mat']) %load
load([dire 'T.mat']) % cargar fichero con los valores de T

Nfil=19; %load
Ncol=18; %load
R=8.31434;
beta= Valor de la velocidad de calentamiento;; %valor de beta
T0=T(1);

Phi=zeros(Nfil,Ncol);

for i=[1:Nfil]

```

```

Ti=T(i);
for j=[1:Ncol]
    K=E(j)/R;
    syms t
    fun = exp(-K/t);
    q = int(fun,t,T0,Ti);
    clear t
    Phi(i,j)= exp(-(koi(j)/beta)*q);

end
end

%f = lsqnonneg(Phi,M);
[f,resnorm,residual] = lsqnonneg(Phi,M);

```

3) Si bien ya se tienen los valores de f_{i0} , se procedió a realizar una comprobación de que la curva de pérdida de masa generada por *Matlab* coincidía con la experimental, y que por lo tanto los valores de f_{i0} obtenidos pueden considerarse como válidos. Para ello se implementó en *Matlab* el siguiente código y que como se ha mencionado sirve para calcular las fracciones de masa en cada momento, que tras una transformación a valor de masa total nos permitirá obtener esa curva de pérdida de masa.

```

clear all
dire='Nombre de la carpeta\';
load([dire 'fio.mat'])
load([dire 'E.mat'])
load([dire 'koi.mat'])
w= (Valor de la fracción inerte);

Ncol=(Número de parejas de datos Ea/ko);

R=8.31434;
beta=(Valor de la velocidad de calentamiento);
T0=(Valor de la temperatura inicial);
tiempo=[0:1:40];
Nfil=size(tiempo,2);

Phi=zeros(Nfil,Ncol);

for i=[1:Nfil]
Ti=T0+beta*tiempo(i);
for j=[1:Ncol]
K=E(j)/R;
syms t
fun = exp(-K/t);
q = int(fun,t,T0,Ti);
clear t
Phi(i,j)= exp(-(koi(j)/beta)*q);

end
end

Phi*fio+w;

```

4) Finalmente se representaron esos valores en *Excel* junto a los valores experimentales de pérdida de masa.

ANEXO III: RESULTADOS

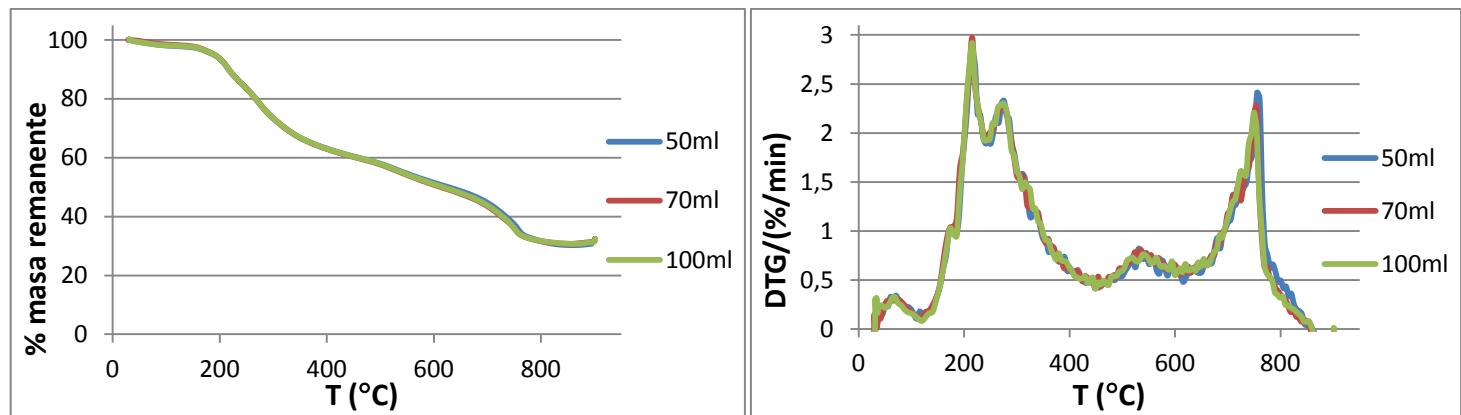
ANEXO III: RESULTADOS

En este anexo se detallan los resultados obtenidos durante la etapa de experimentación y estudio cinético de este Proyecto.

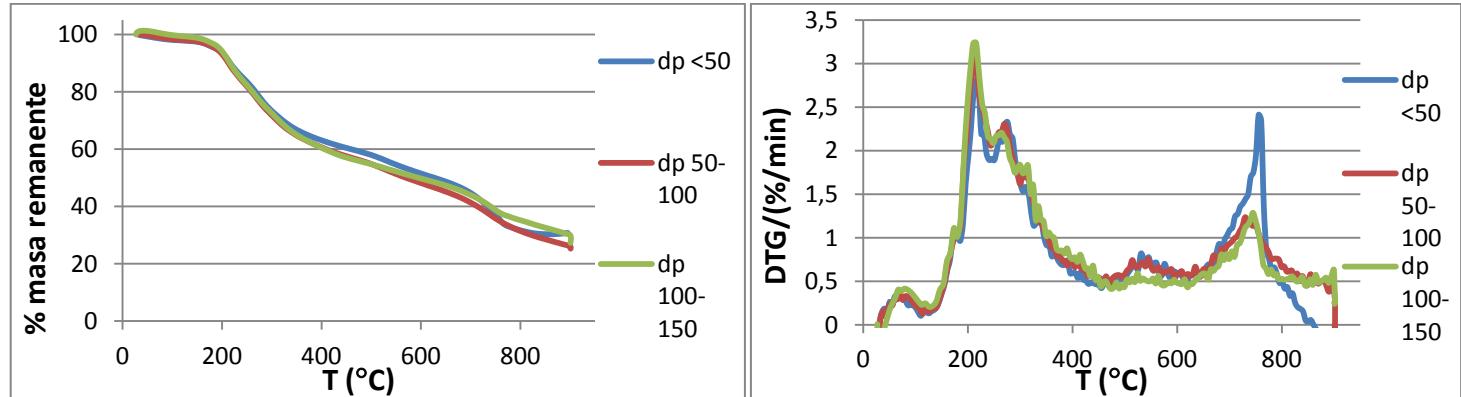
Los resultados se han dividido en tres partes, la primera, que muestra parte de los termogramas obtenidos con las variaciones de los parámetros siguiendo los experimentos de la Tabla 5, la segunda, que corresponde a los datos obtenidos directamente del programa de la termobalanza, y la tercera parte, formada por los valores de los parámetros cinéticos generados tras la aplicación de los modelos matemáticos.

III.1 Resultados del estudio previo

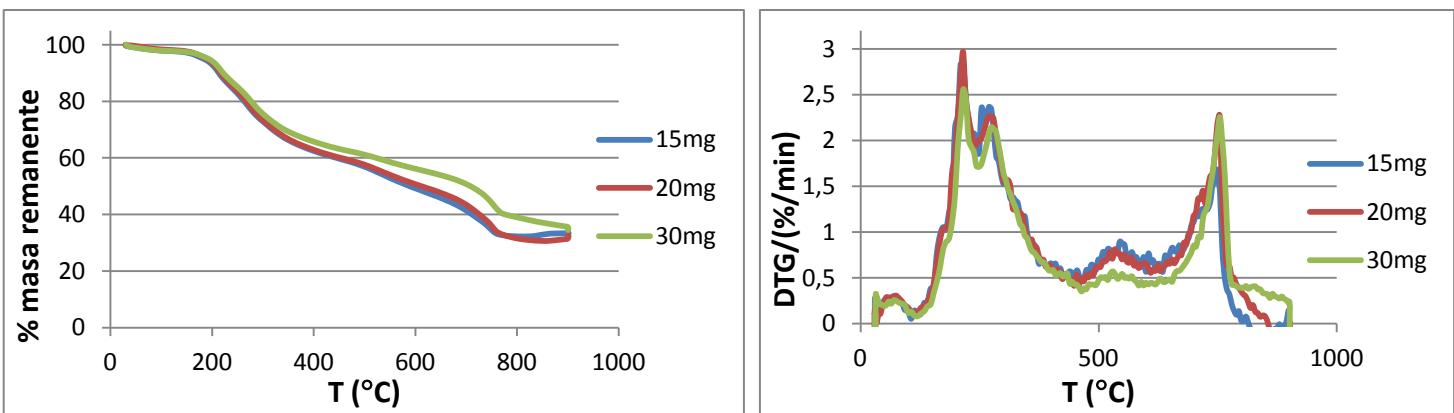
A continuación se exponen los resultados tras la variación de los parámetros estudiados y de acuerdo a los experimentos programados que se muestran en la Tabla 5 de la memoria:



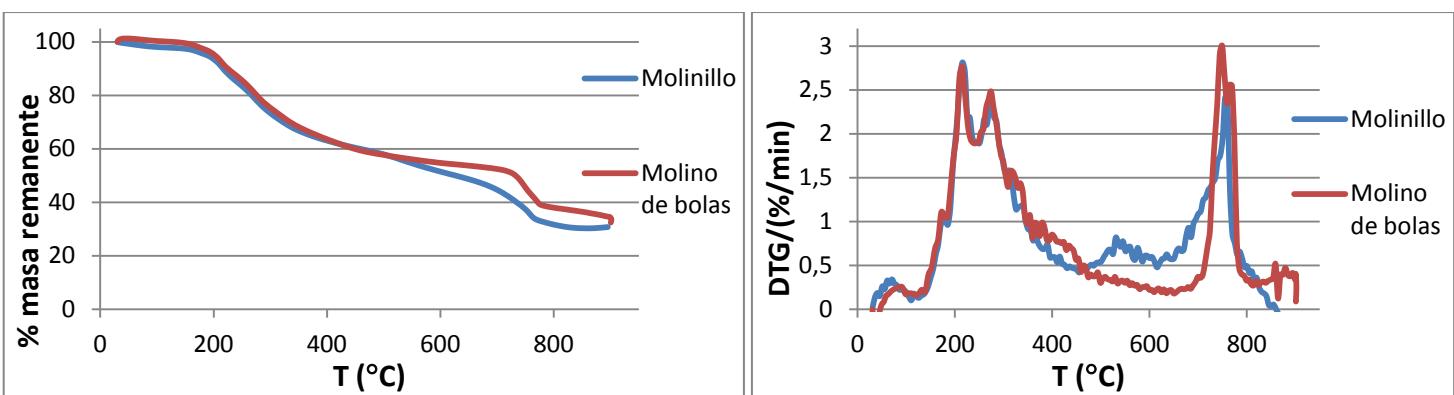
Figuras III.1 y III.2: Resultados obtenidos a diferentes valores del caudal de gas



Figuras III.3 y III.4: Resultados obtenidos a diferentes valores de dp



Figuras III.5 y III.6: Resultados obtenidos a diferentes valores de masa de la muestra



Figuras III.7 y III.8: Resultados obtenidos con los dos métodos de molienda

Como se comentó de manera resumida en el apartado 4.1 de la memoria, el caudal seleccionado fue de 50ml/min por motivos económicos debido a que los caudales de 70ml/min y 100 ml/min no mostraban diferentes resultados que el de 50ml/ml.

Respecto al diámetro de partícula (dp), no se observaron tampoco grandes diferencias entre los tres rangos probables ($dp < 50\mu\text{m}$, dp entre $50\mu\text{m}$ y $100\mu\text{m}$ y dp entre $100\mu\text{m}$ y $150\mu\text{m}$) por lo que se escogió el menor ($dp < 50\mu\text{m}$) ya que según artículos como el de López-Velázquez (2013) con diámetros pequeños se evitan en mayor medida los fenómenos difusionales.

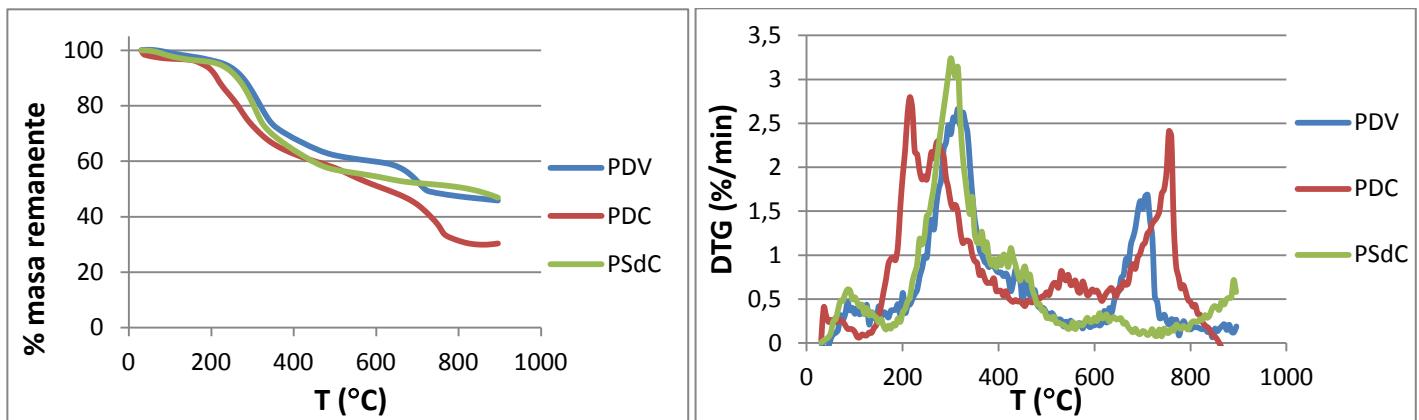
En cuanto a la masa de la muestra, los experimentos se realizaron antes de la selección del caudal, por lo que están realizados al caudal intermedio de 70ml/min. Se observó que los resultados con muestra de 30mg se desviaban del comportamiento de las muestra de 15mg y 20mg, por lo que se descartó utilizar esa masa asumiendo que era demasiado elevada para el caudal que se iba a utilizar. Finalmente entre 15mg y 20mg se determinó que era preferible realizar los experimentos con 20mg puesto que se trata de analizar la mayor cantidad de muestra posible dentro de las limitaciones de los equipos que se utilicen para los análisis.

Otra variable que se estudió fue el método de molienda: se decidió moler las muestras con molinillo eléctrico en vez de molino de bolas simplemente por comodidad puesto que en la bibliografía hay estudios con ambos métodos y los resultados en la zona de descomposición de materia orgánica no presentaban diferencias.

III.2 Resultados de la descomposición térmica de purines

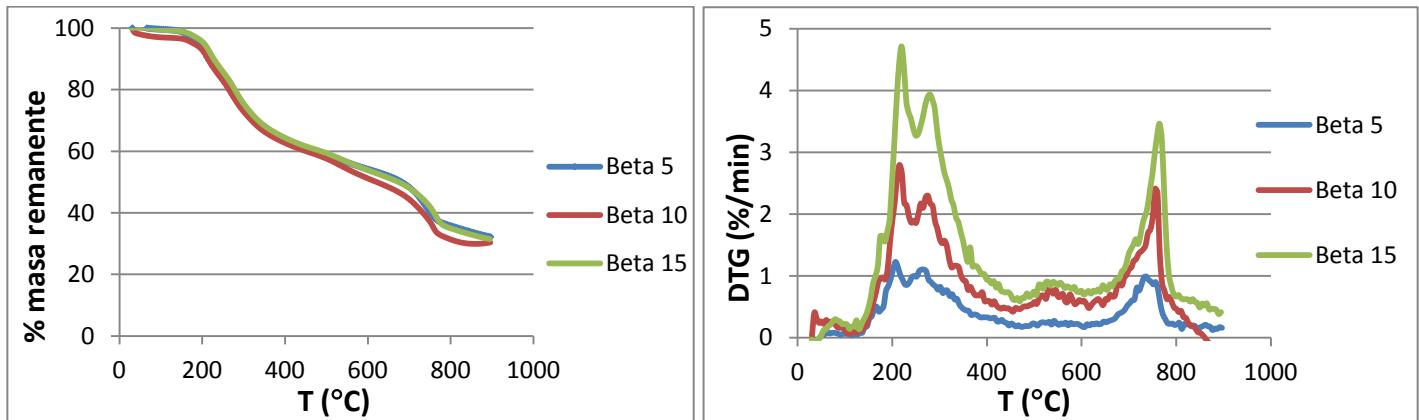
En este apartado se exponen los datos arrojados por la termobalanza de la pérdida de masa de las muestras, expresada como % de masa remanente, y de la curva DTG, en unidades de % de pérdida de masa/min, y que corresponde a la derivada de la masa respecto al tiempo.

Experimento 1: PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$



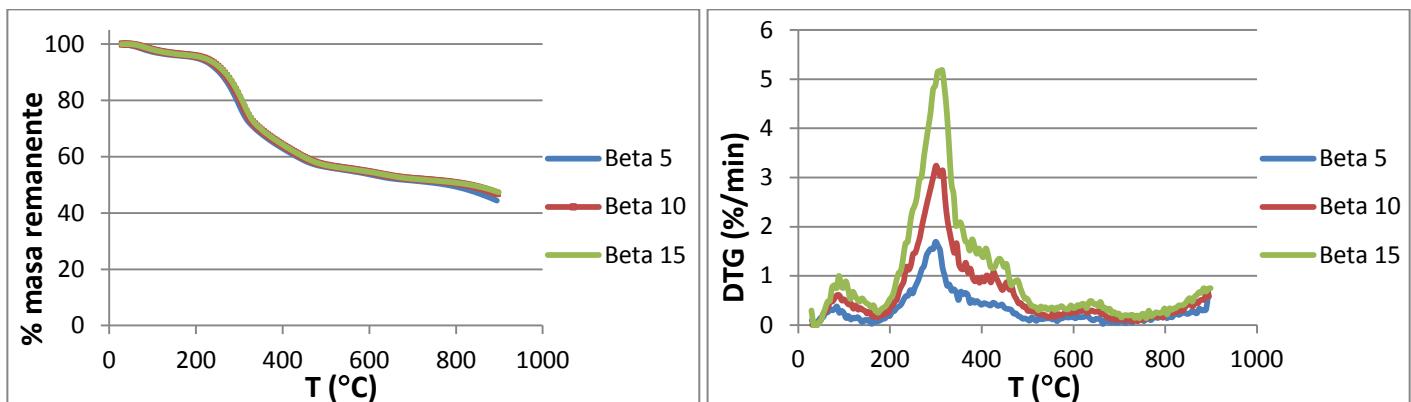
Figuras III.9 y III.10: Resultados arrojados en la termobalanza para PDC, PSdC y PDV a $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Experimento 2: PDC a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$



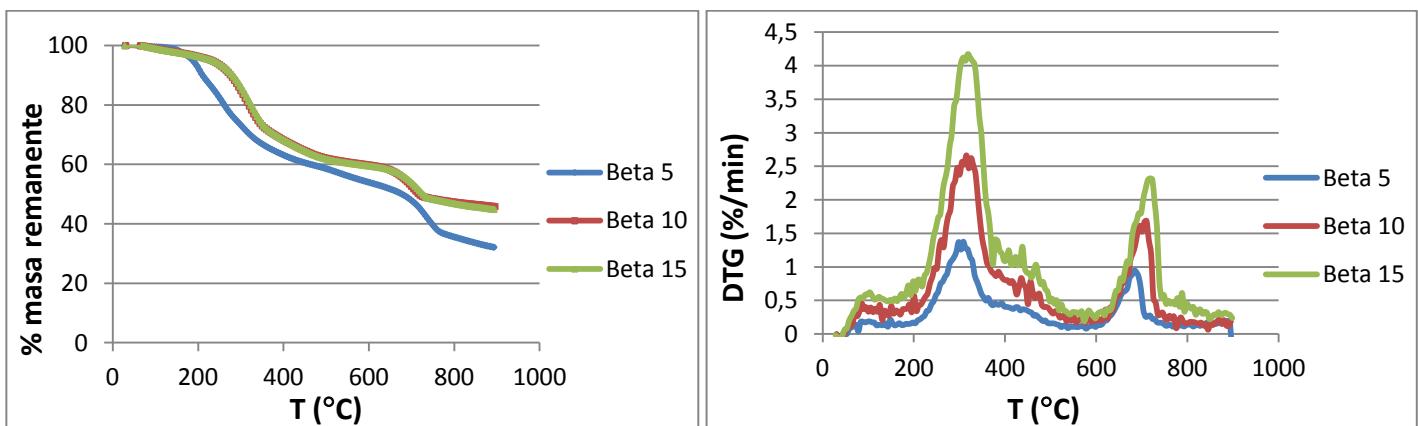
Figuras III.11 y III.12: Resultados arrojados en la termobalanza para PDC a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Experimento 3: PSdC a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Figuras III.13 y III.14: Resultados arrojados en la termobalanza para PSdC a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

Experimento 4: PDV a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$



Figuras III.15 y III.16: Resultados arrojados en la termobalanza para PDV a $\beta = 5, 10$ y $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$

Como se comentó en el apartado 4.2, se puede ver que los purines que han sido sometidos a tratamiento de digestión presentan un segundo pico a una temperatura aproximada de $700\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde a la descomposición de materia inorgánica.

Por otro lado, cabe destacar el caso del purín PDC, que a diferencia de los otros dos purines presenta un pico de descomposición de materia orgánica con dos máximos, lo que indica que tiene una composición más compleja que los otros dos purines, ya que se descomponen simultáneamente varias sustancias.

III.3 Resultados del estudio cinético

En este apartado se exponen de manera más detallada los resultados obtenidos tras la aplicación de los modelos cinéticos y cuyo resumen se pudo ver en el apartado 4.3 de la memoria.

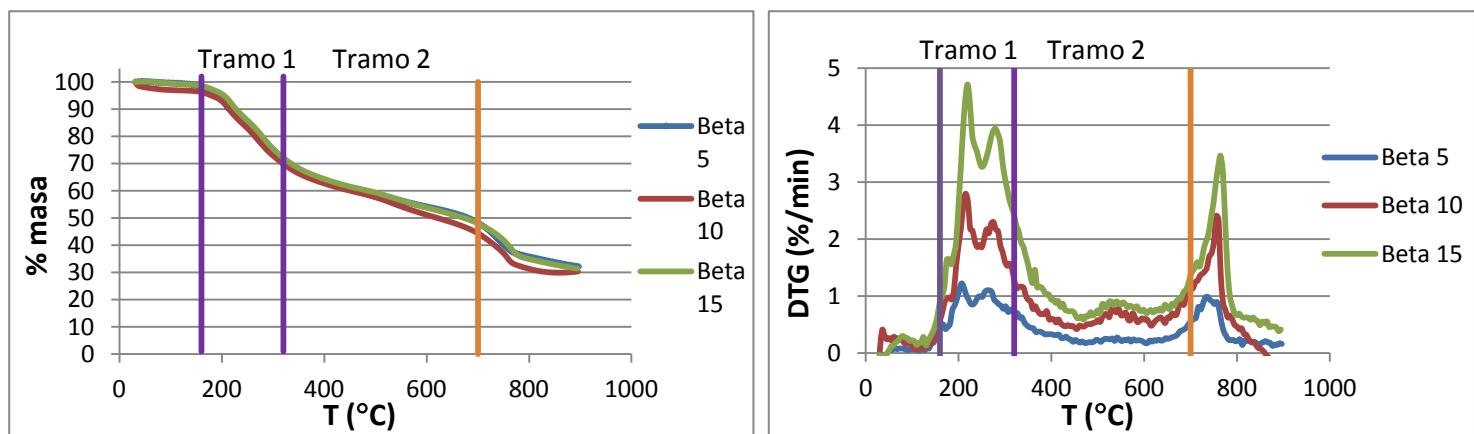
III.3.1 Modelo integral de Coats - Redfern

A continuación se detallan los resultados obtenidos tras representar gráficamente los mecanismos de reacción de la Tabla 1 de la memoria. Se recogen las gráficas correspondientes a los

tres purines para las tres velocidades de calentamiento y en los tres tramos de temperatura: pico de descomposición de materia orgánica, tramo posterior al pico de descomposición y hasta 700°C y el tramo que une los dos anteriores.

También se incluyen al inicio de cada serie unas gráficas dónde se ven delimitados esos tramos seleccionados para justificar de manera más visual la elección de los mismos.

Purín PDC:



Figuras III.17 y III.18: Delimitación de los tramos del purín PDC

$$\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

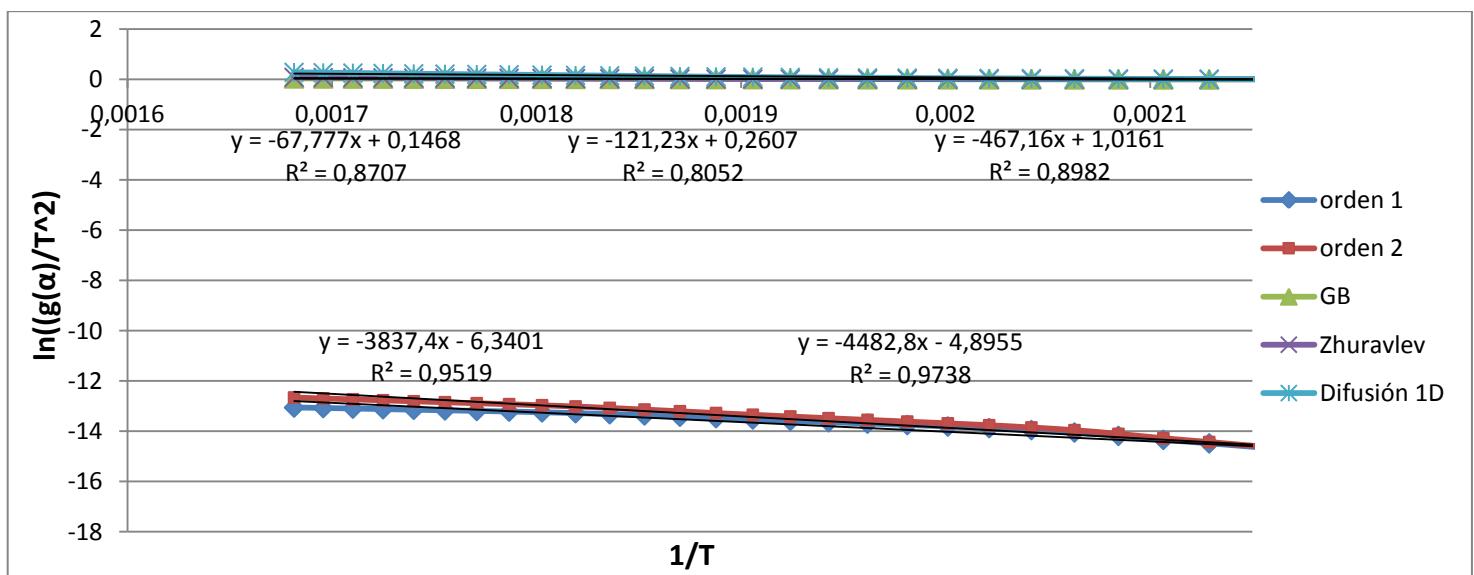


Figura III.19: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) Tramo 160°C-320°C

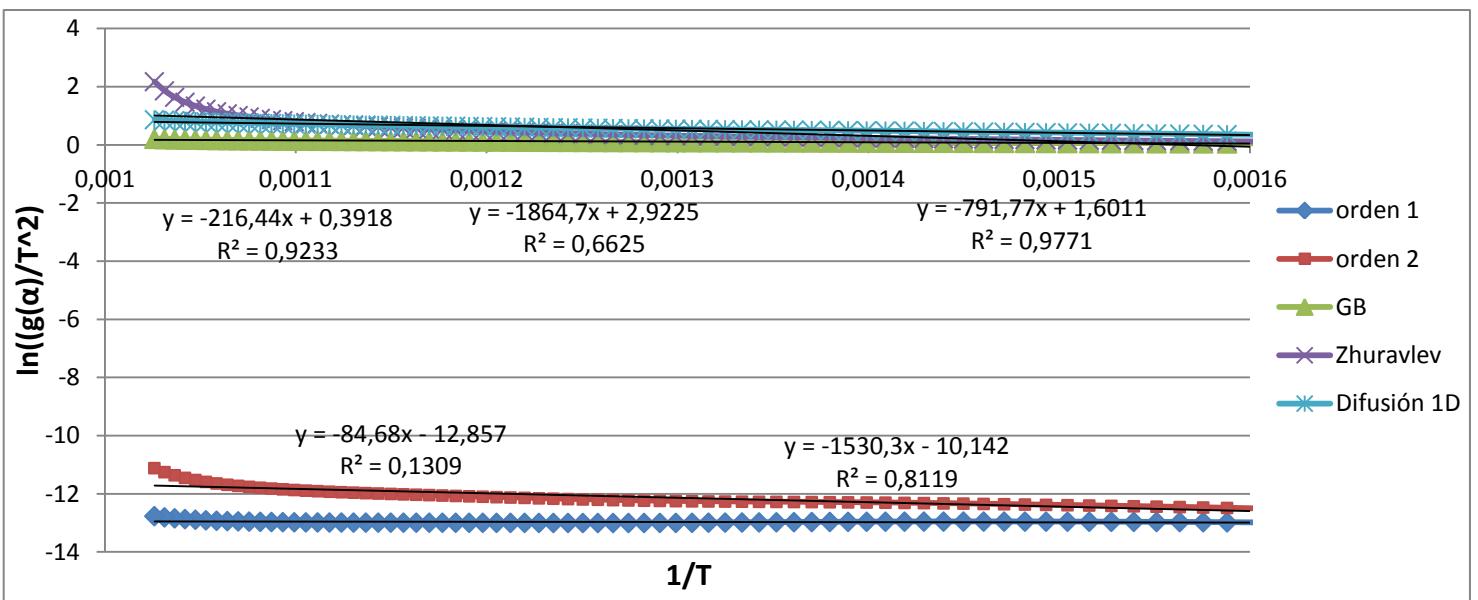


Figura III.20: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 325°C-700°C

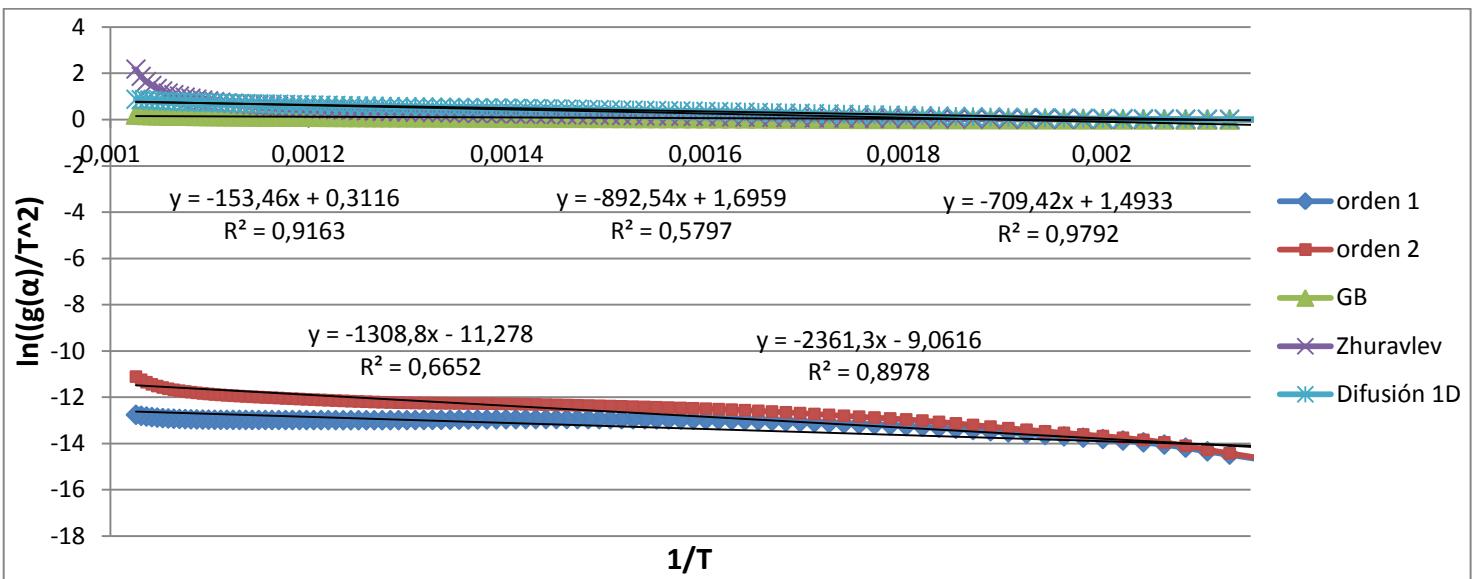


Figura III.21: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 160°C-700°C

$$\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$$

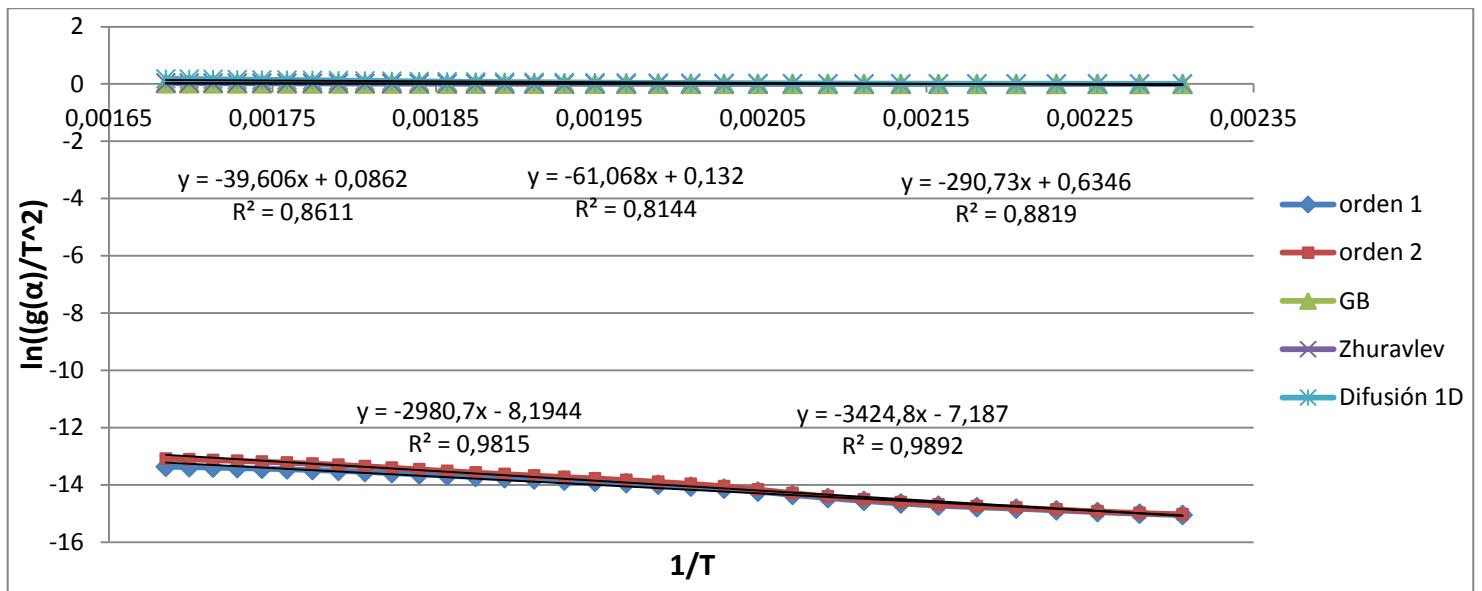


Figura III.22: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 160°C-320°C

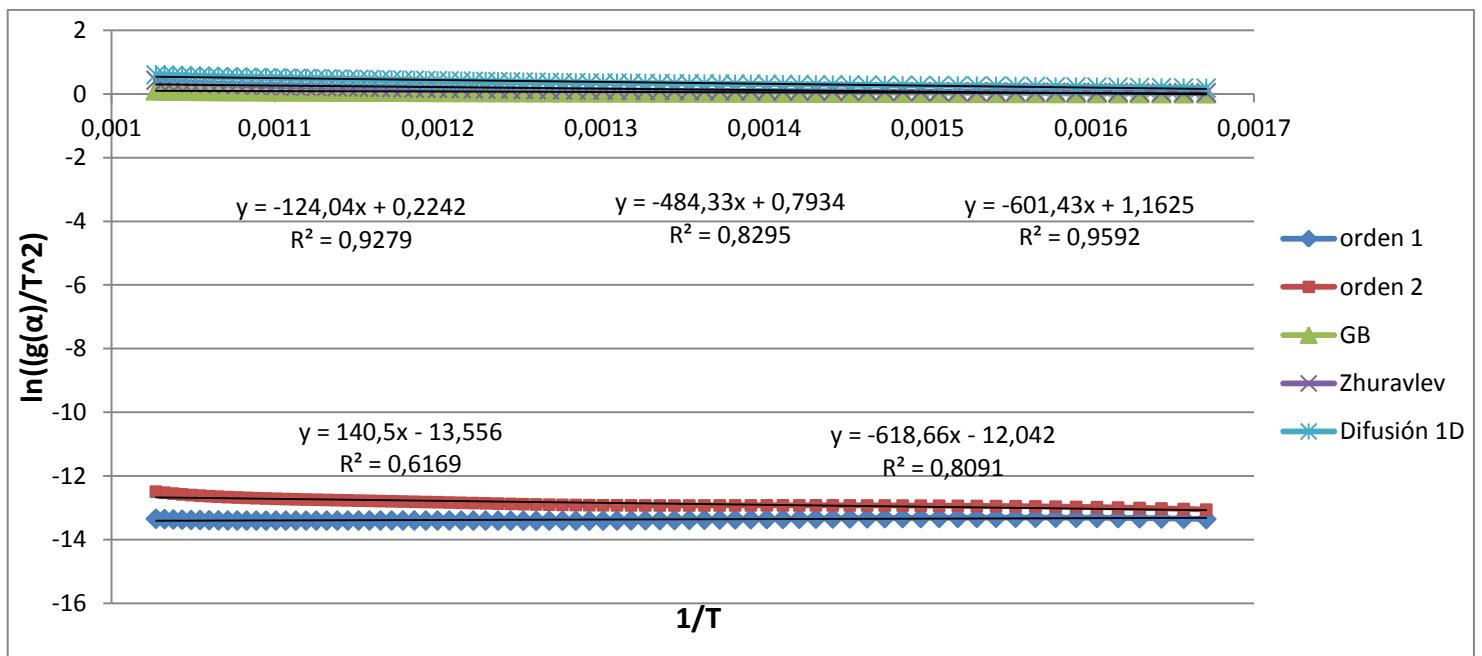
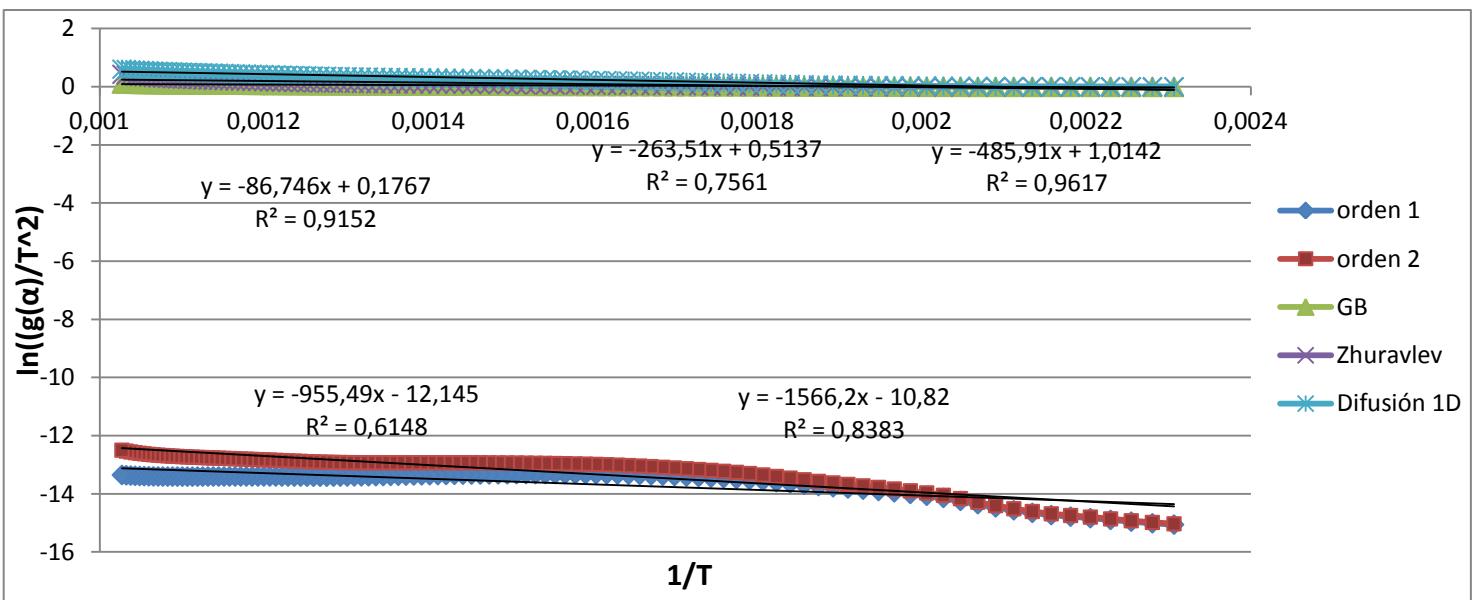
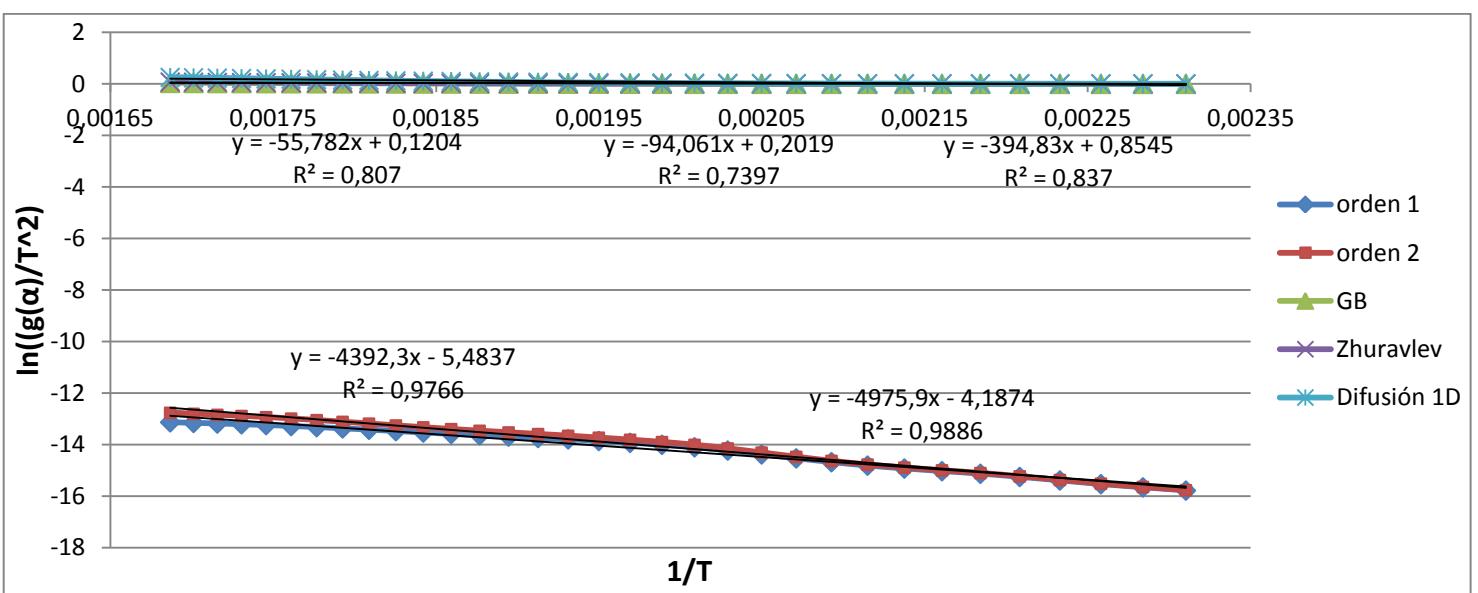


Figura III.23: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 325°C-700°C



$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$



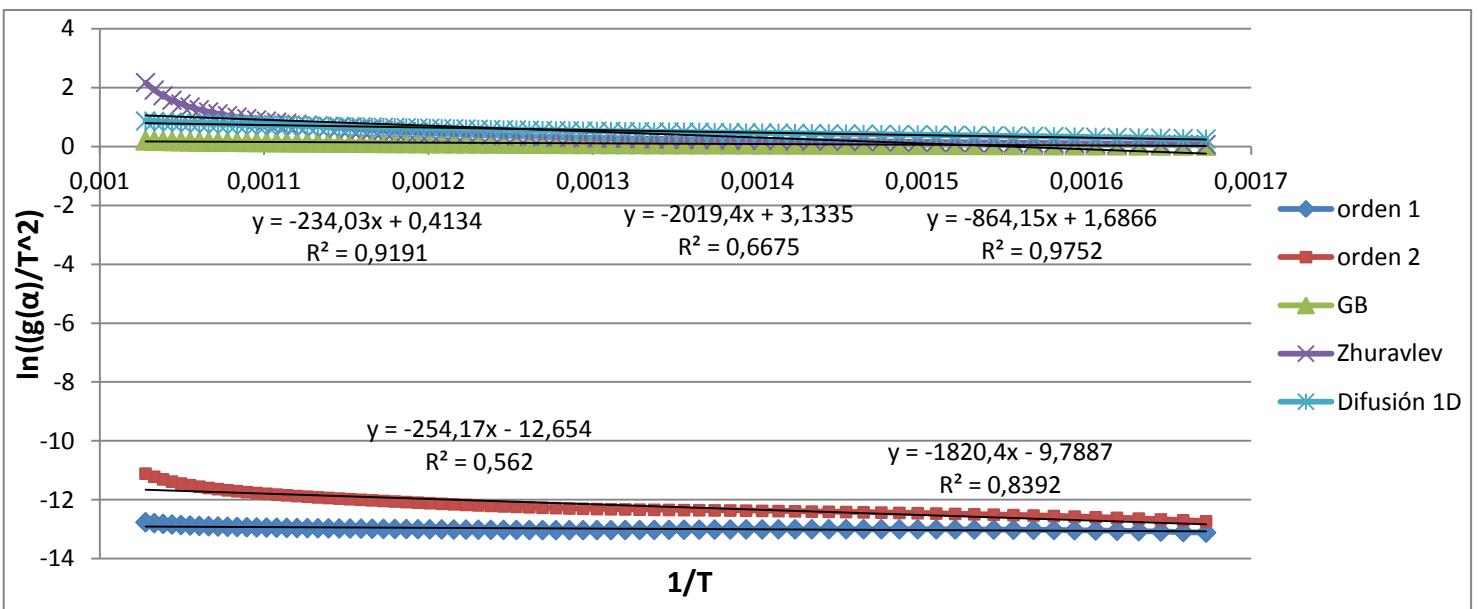


Figura III.26: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 325°C-700°C

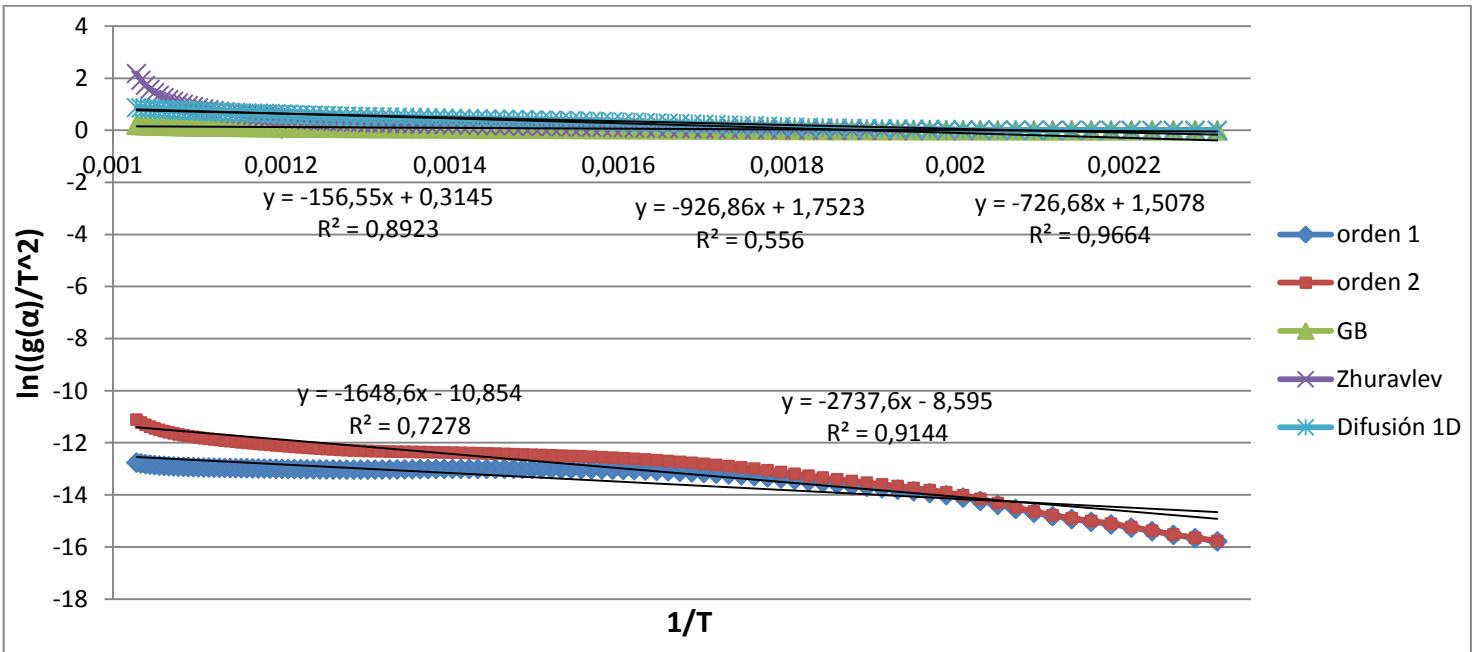
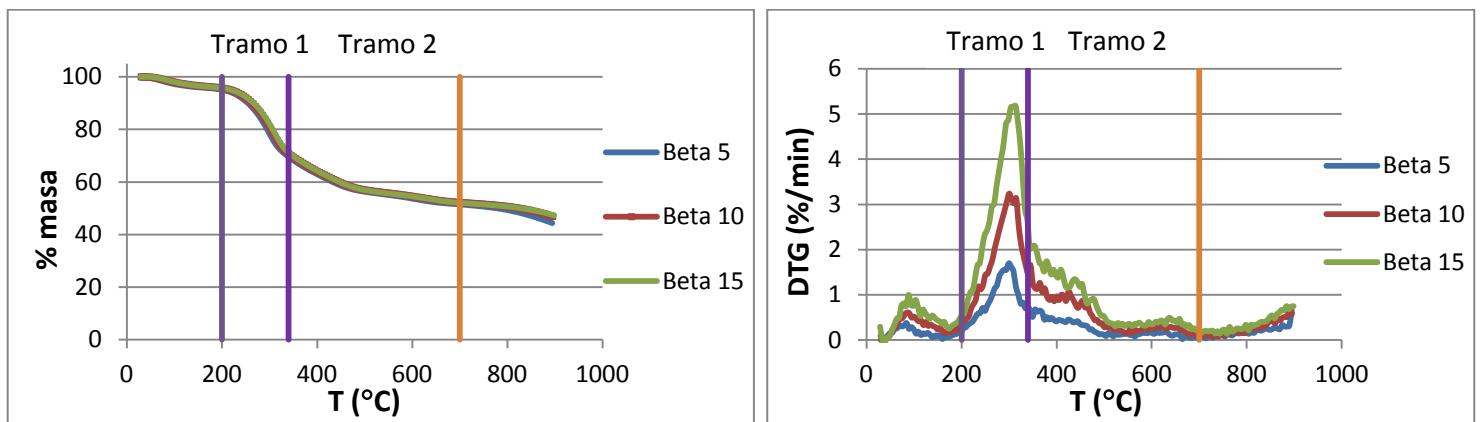


Figura III.27: Modelos cinéticos simples PDC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 160°C-700°C

Purín PSdC:



Figuras III.28 y III.29: Delimitación de los tramos del purín PSdC

$$\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

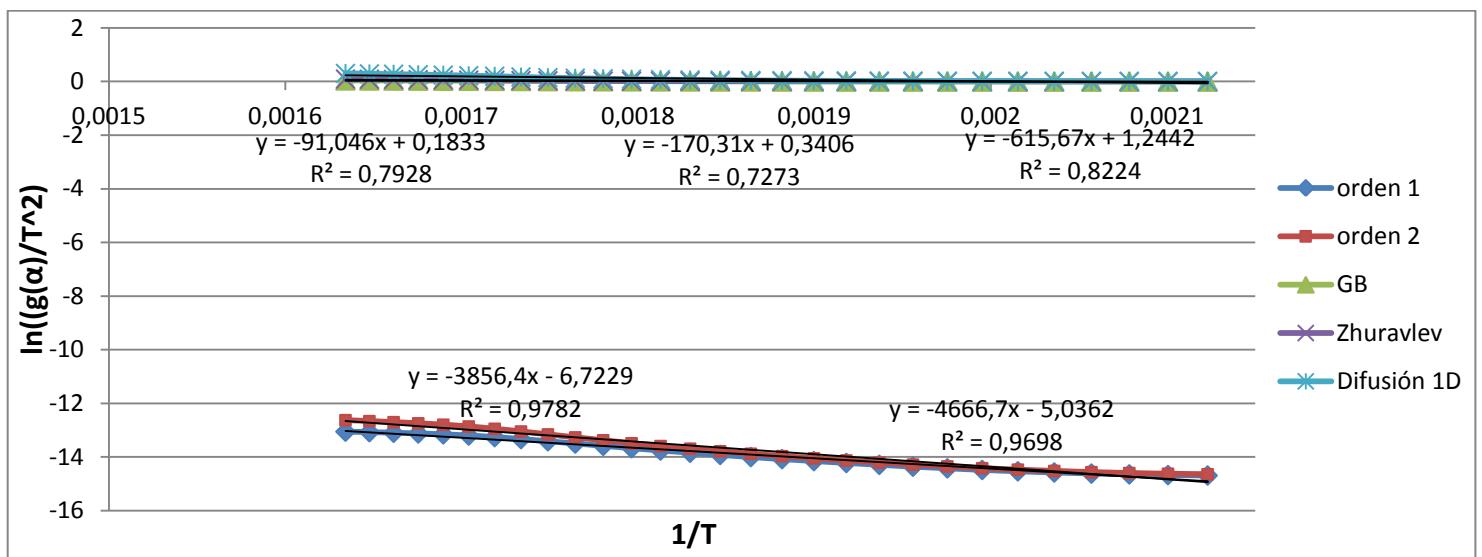
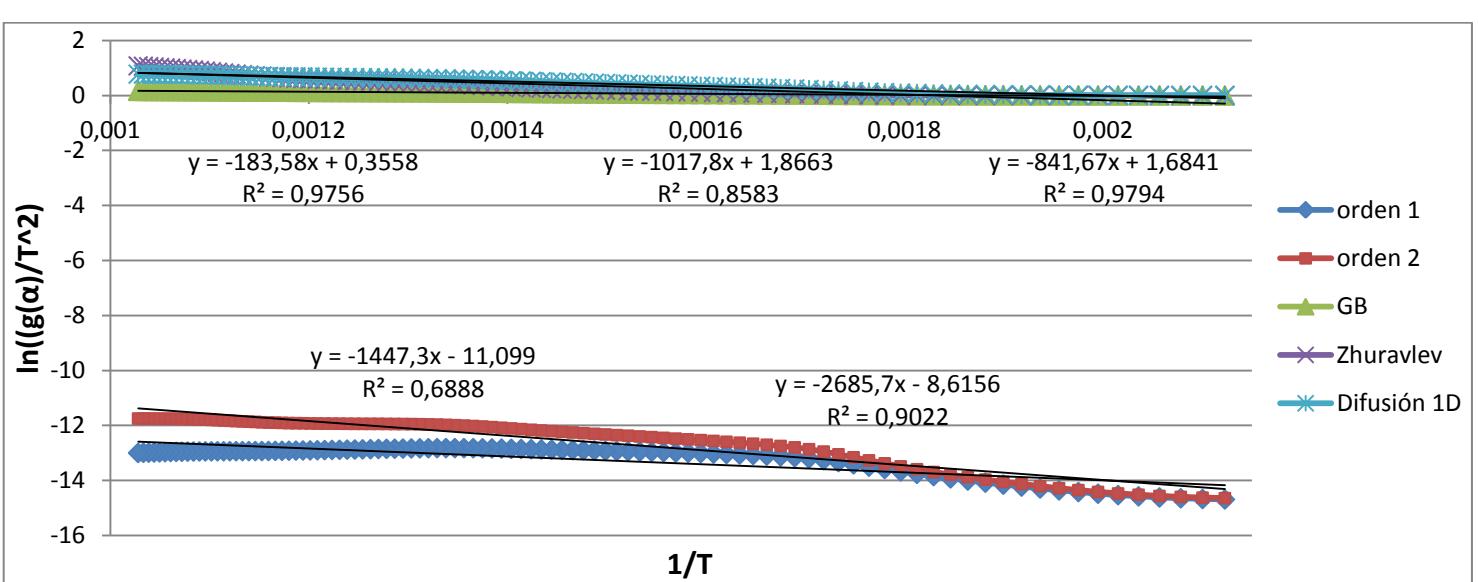
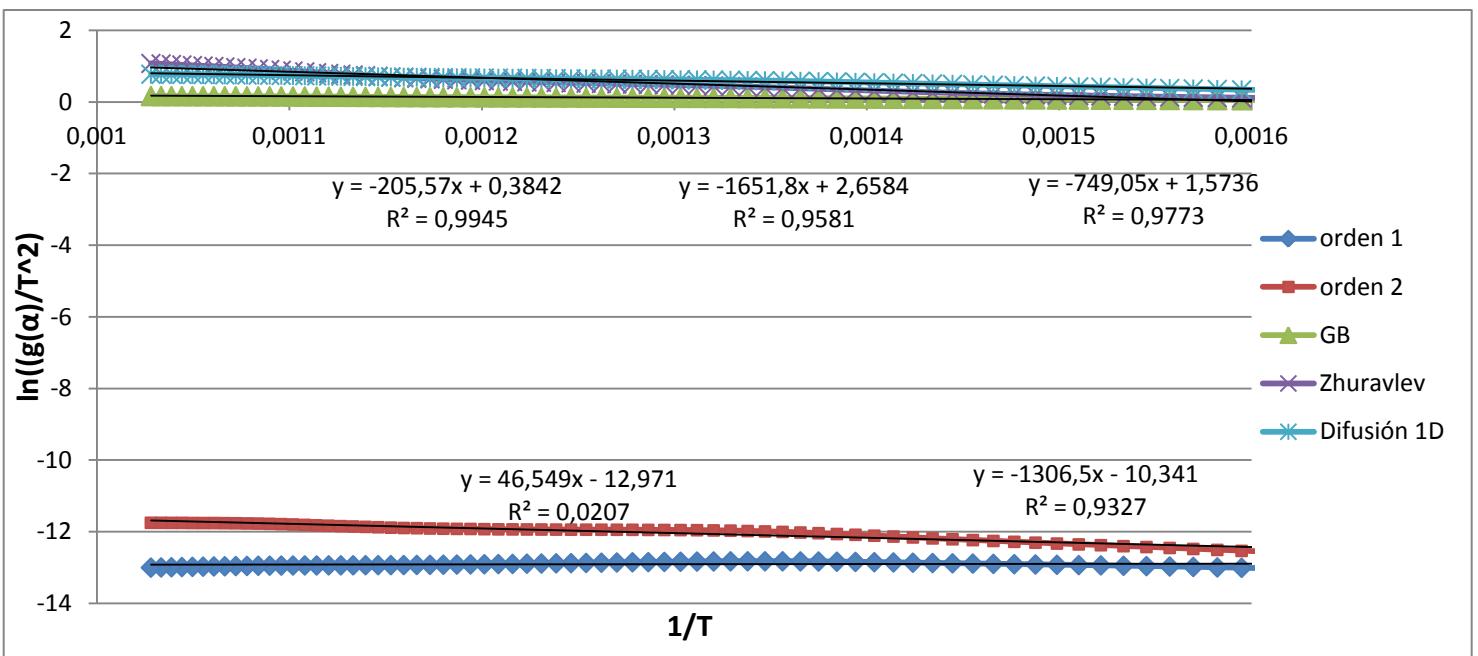


Figura III.30: Modelos cinéticos simples PSdC ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-340°C



$$\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$$

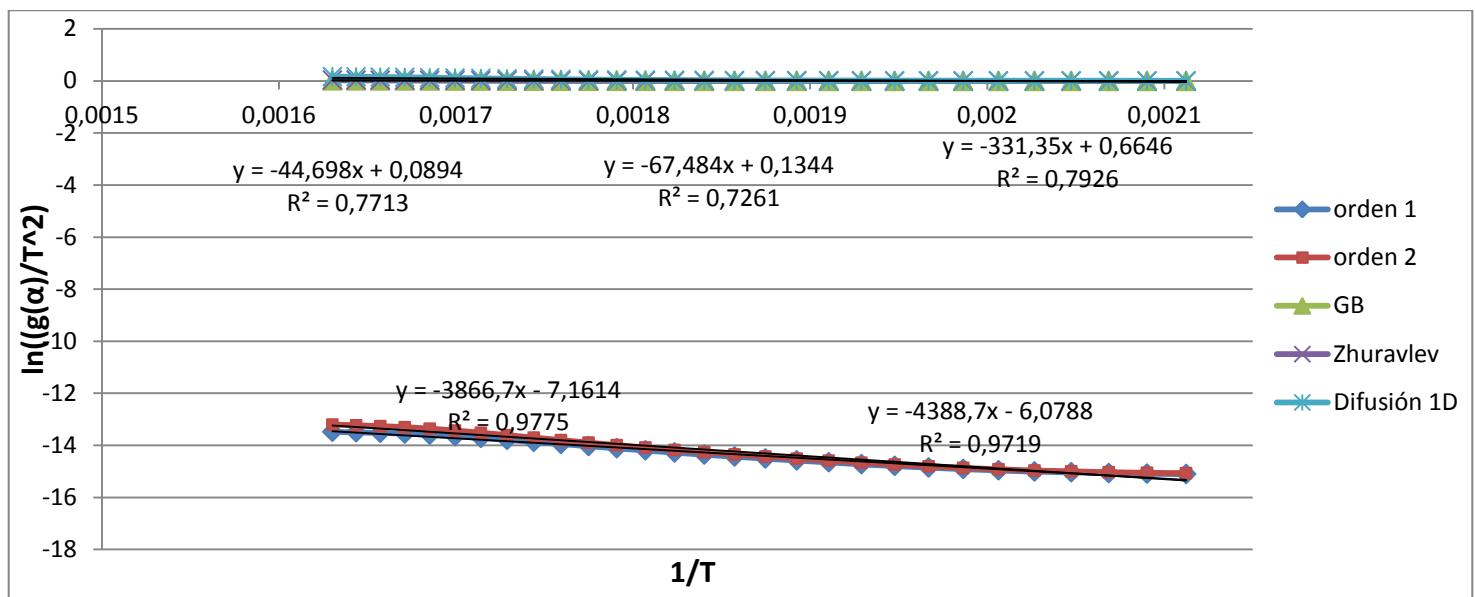


Figura III.33: Modelos cinéticos simples PSdC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-340°C

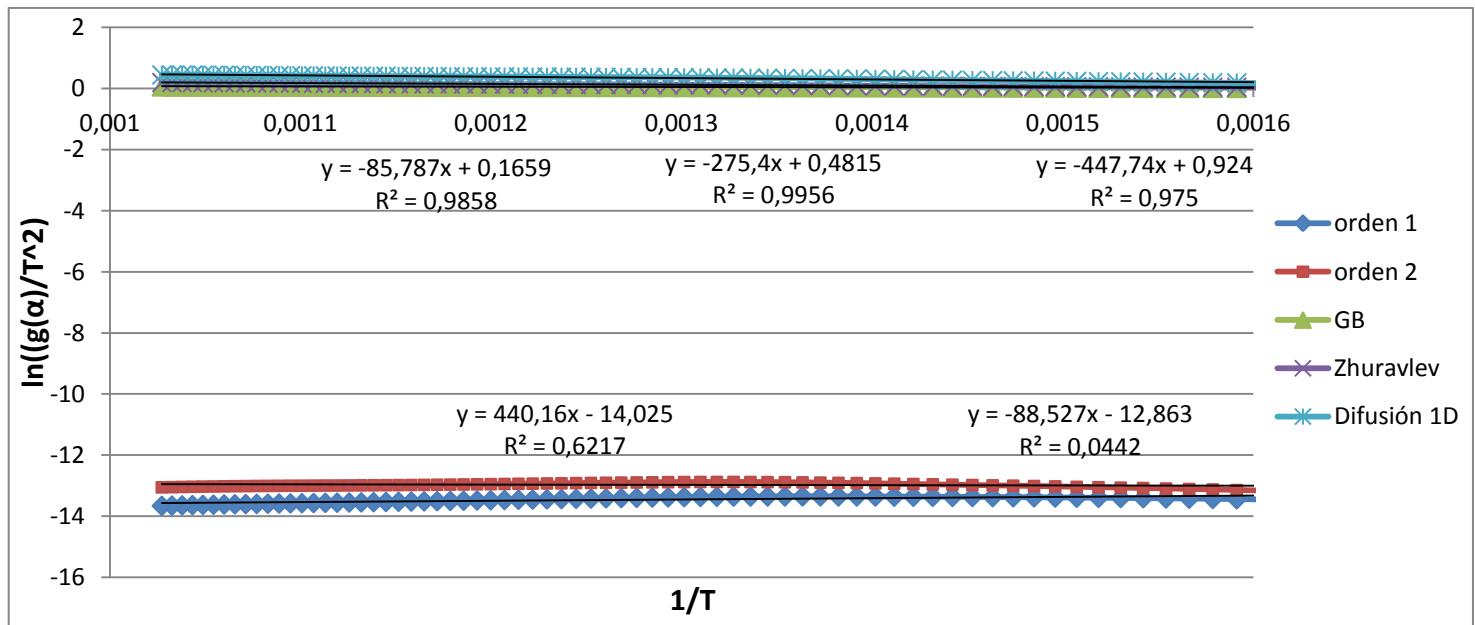
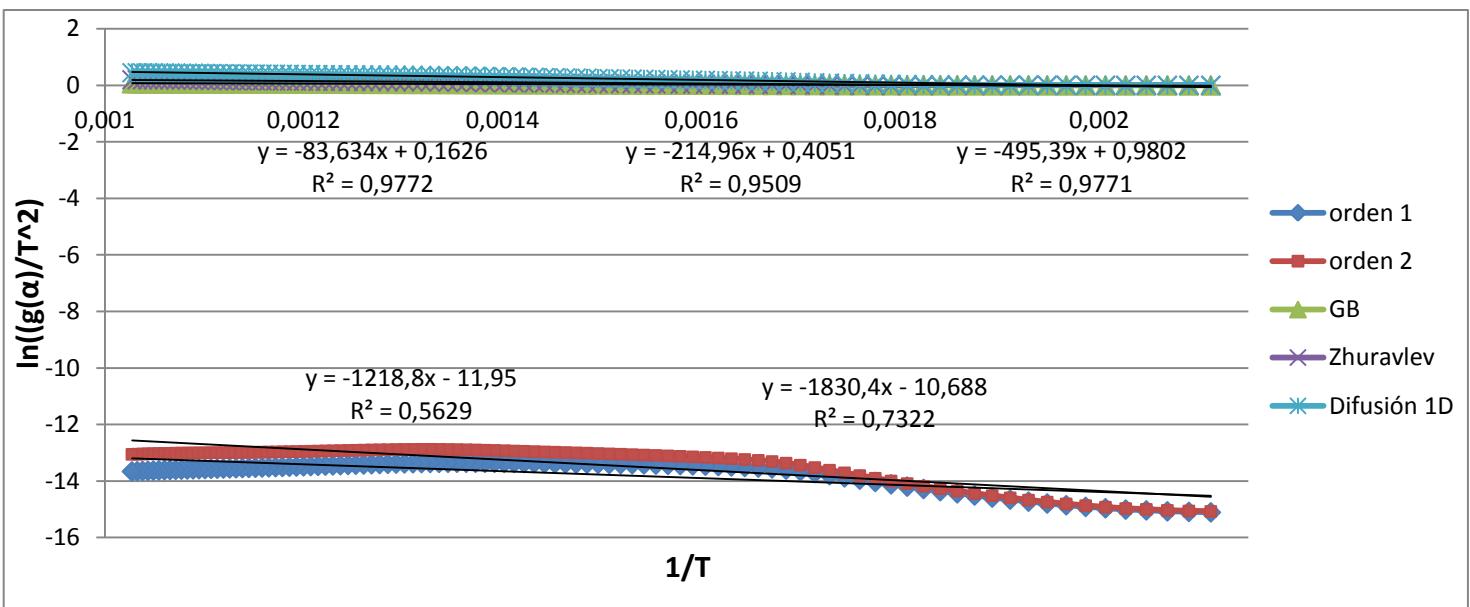
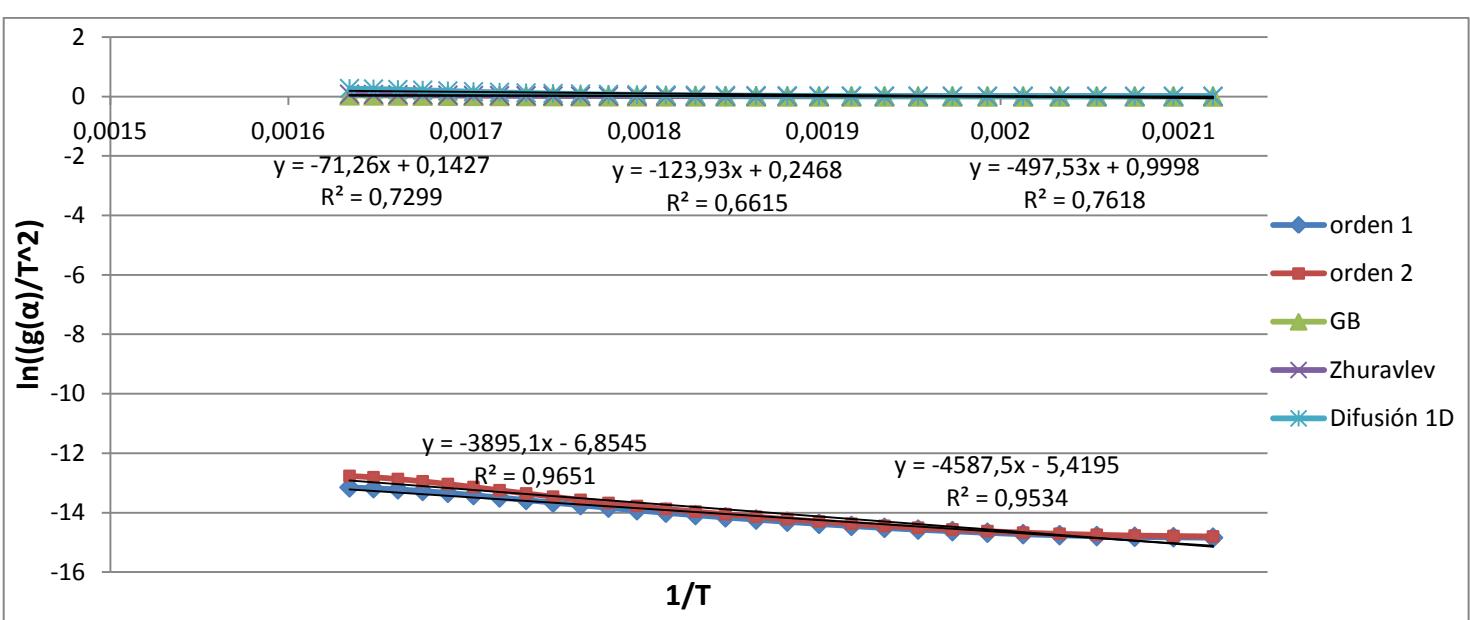


Figura III.34: Modelos cinéticos simples PSdC ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 345°C-700°C



$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$



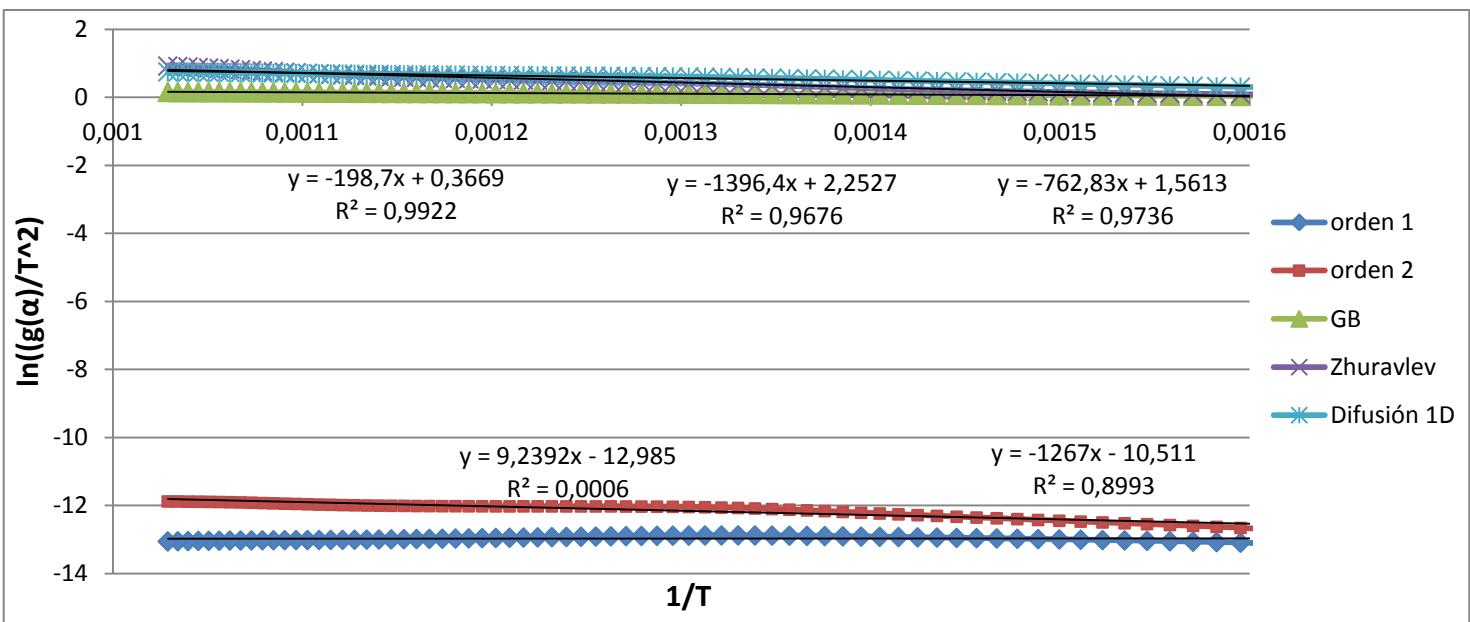


Figura III.37: Modelos cinéticos simples PSdC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 345°C-700°C

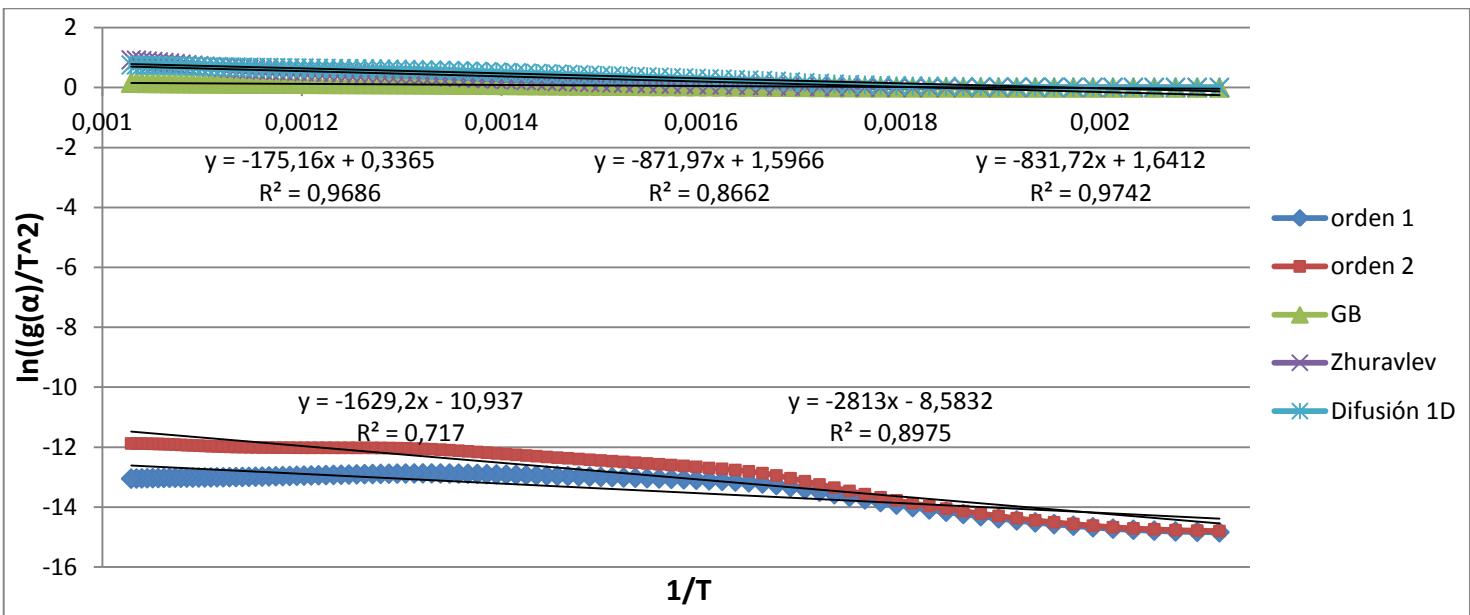
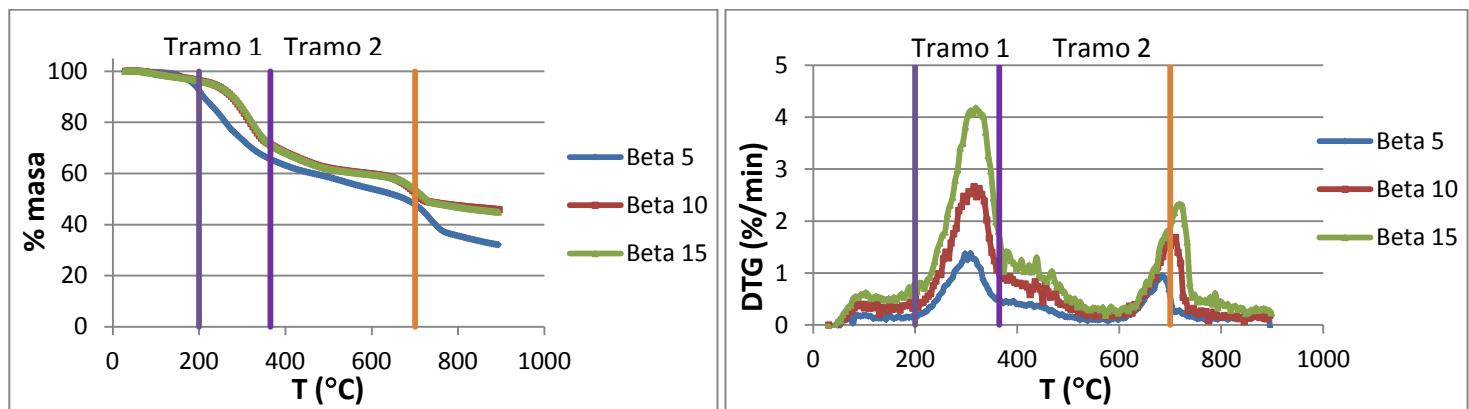


Figura III.38: Modelos cinéticos simples PSdC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 200°C-700°C

Purín PDV:



Figuras III.39 y III.40: Delimitación de los tramos del purín PDV

$$\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

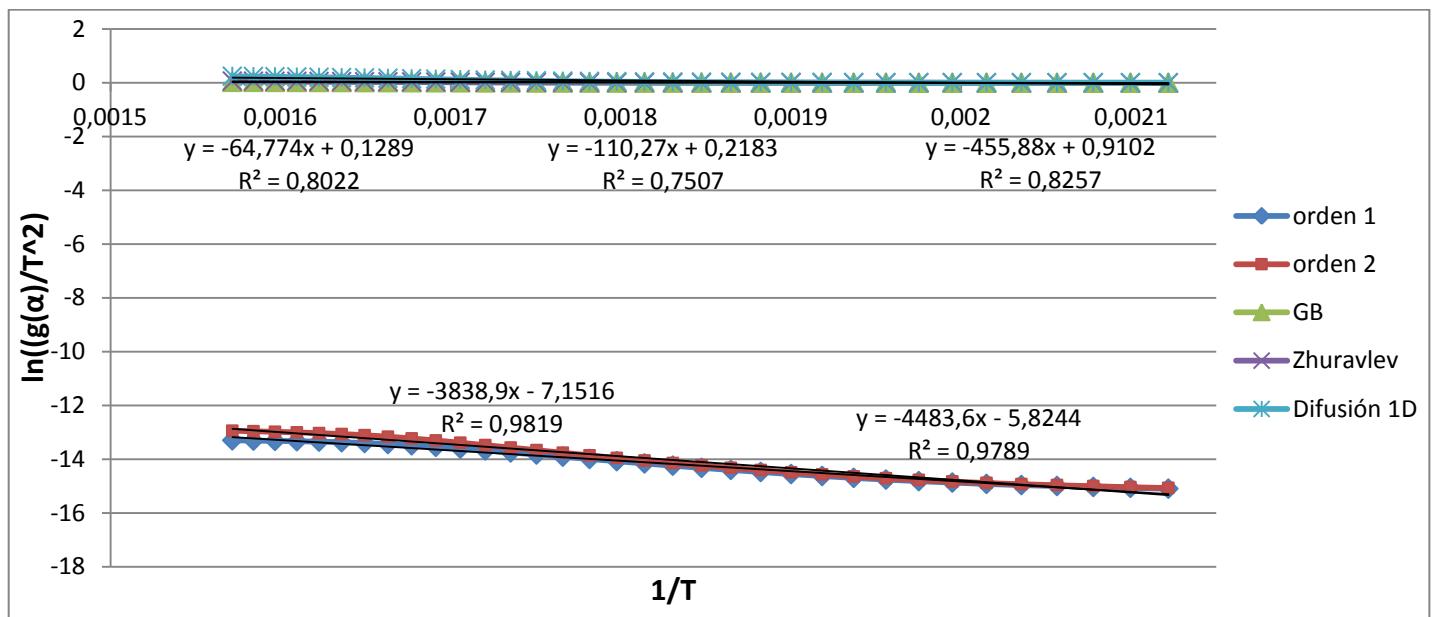


Figura III.41: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-365°C

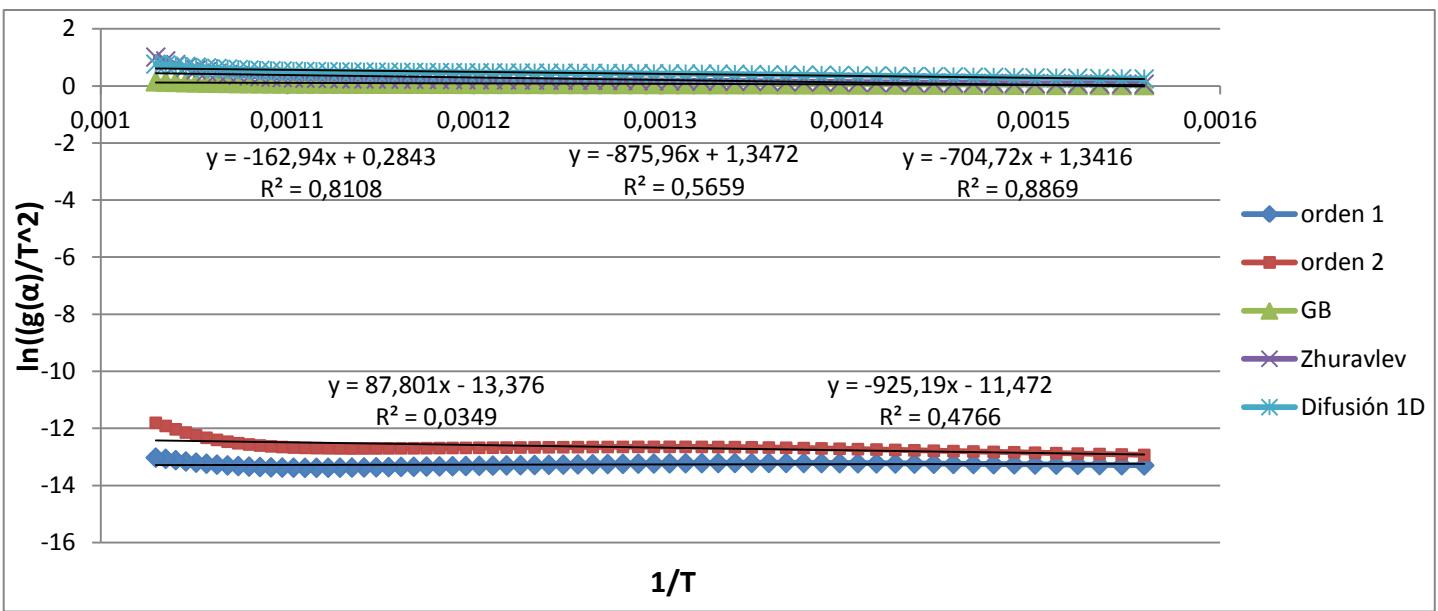


Figura III.42: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 370°C-700°C

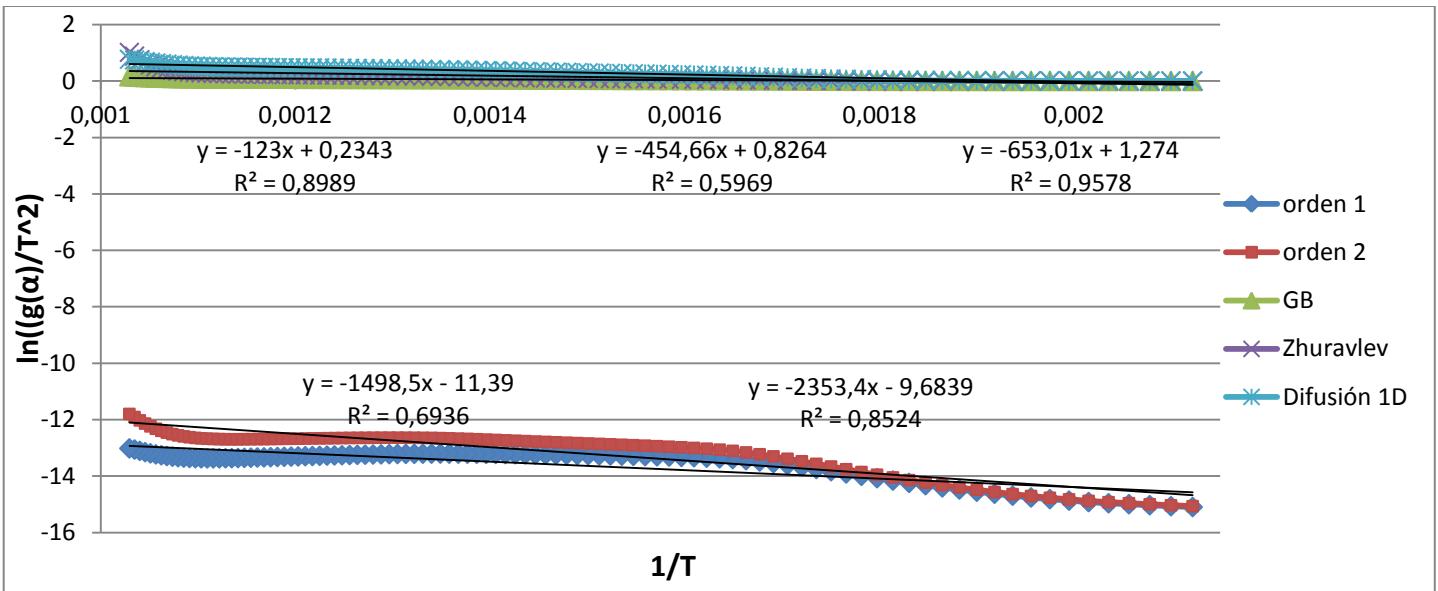


Figura III.43: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 200°C-700°C

$$\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$$

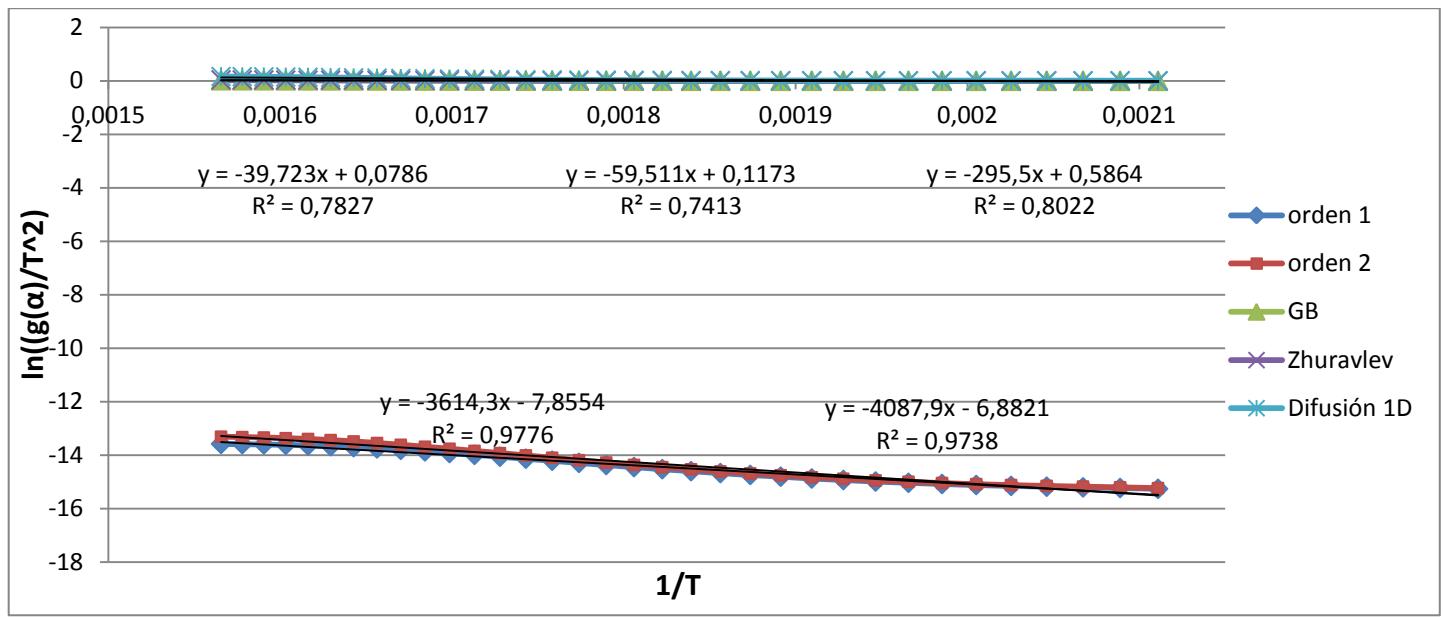


Figura III.44: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-365°C

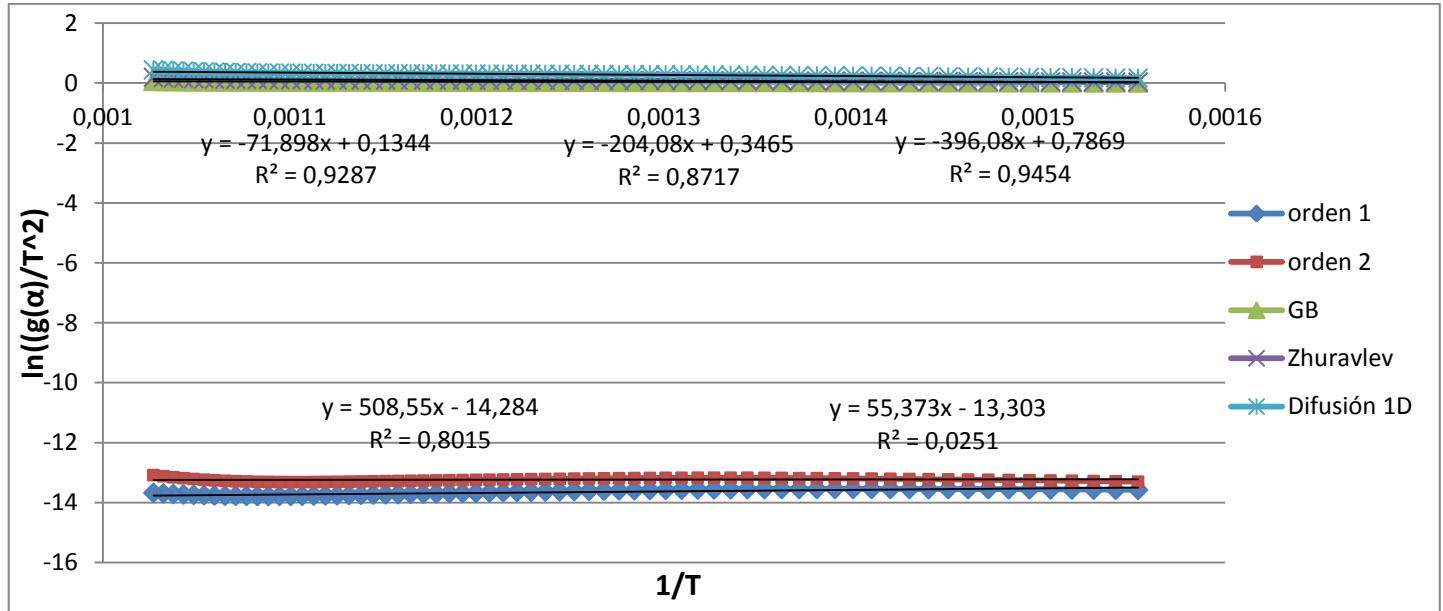


Figura III.45: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 370°C-700°C

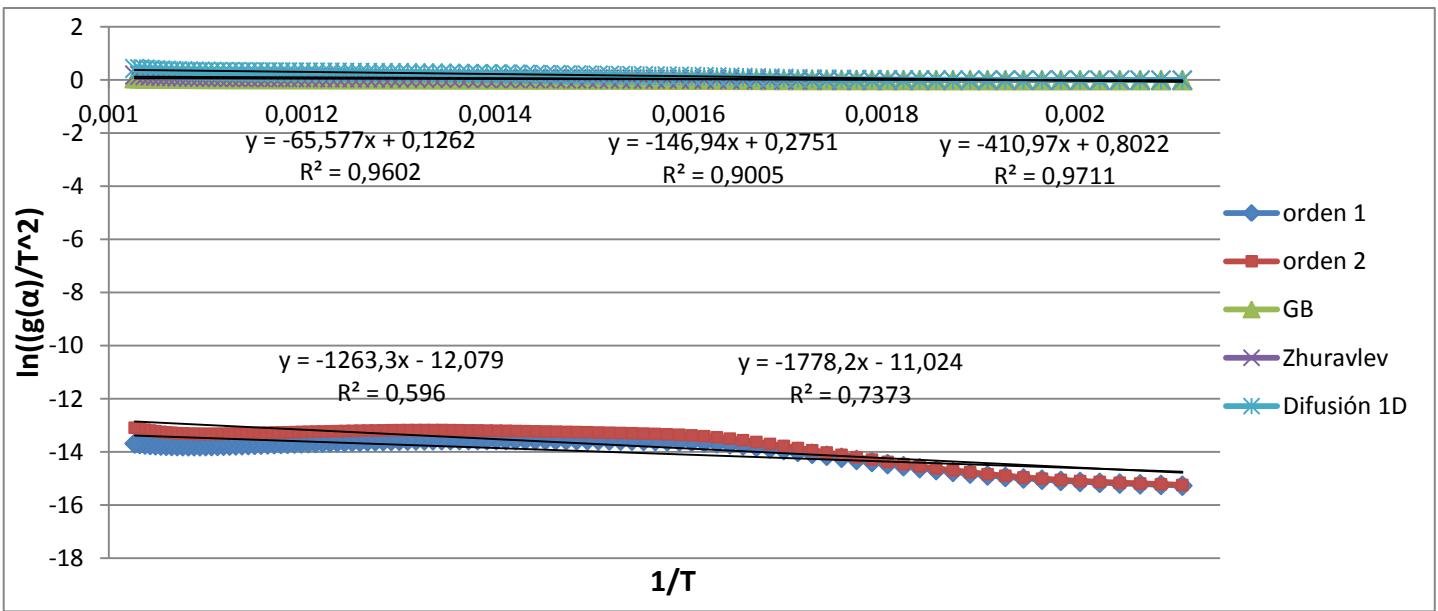


Figura III.46: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-700°C

$$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$

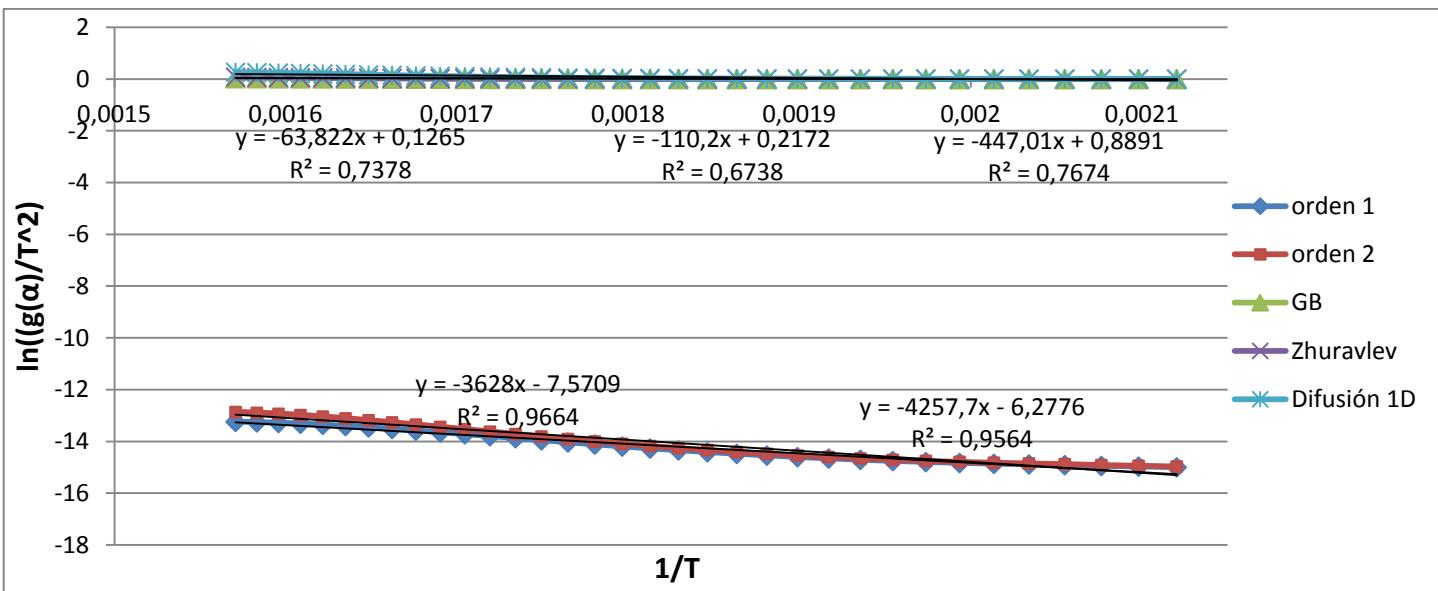


Figura III.47: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$) Tramo 200°C-365°C

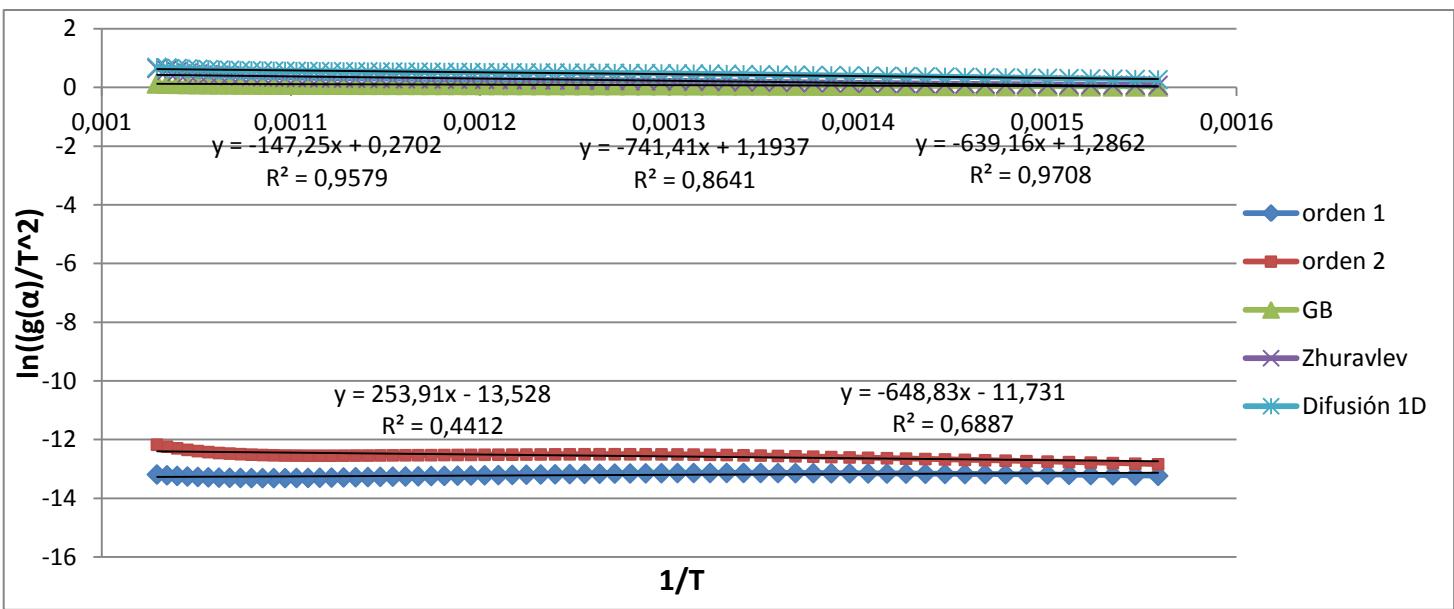


Figura III.48: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 370°C-700°C

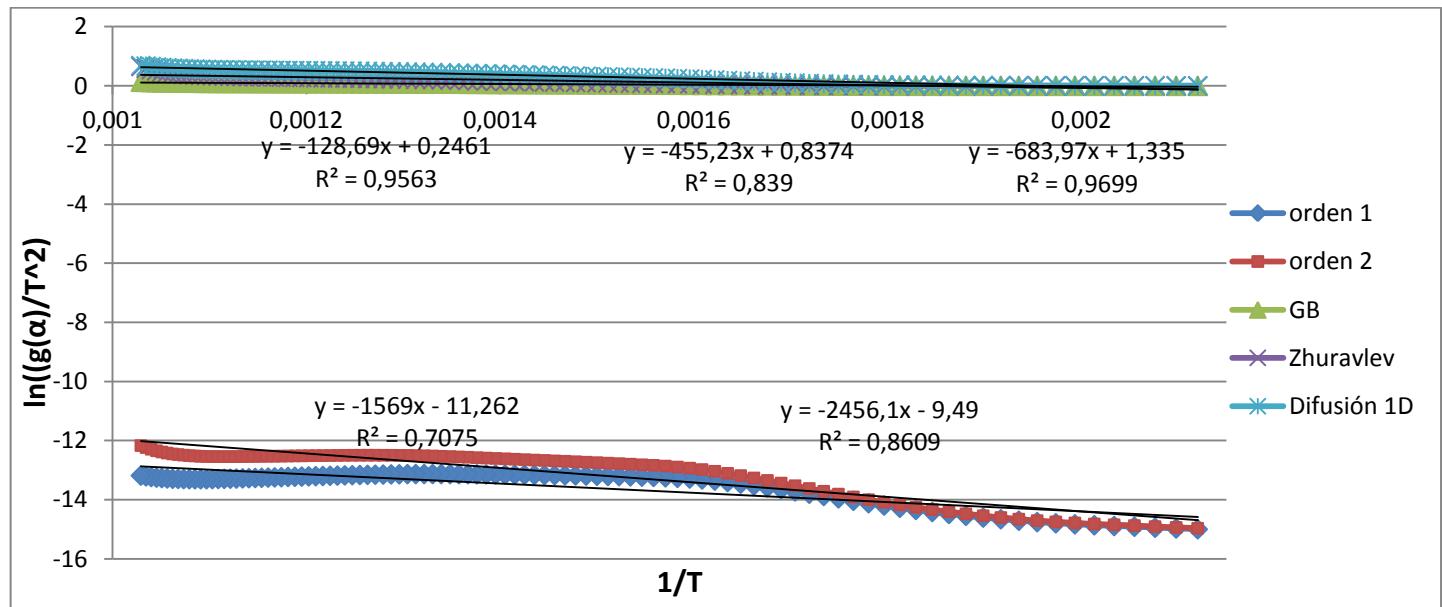


Figura III.49: Modelos cinéticos simples PDV ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$) Tramo 200°C-700°C

Para analizar mejor los resultados, se han recogido todos los ajustes obtenidos en las siguientes tablas:

Purín PDC

Tabla III.1: Ajustes PDC para $\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$

$\beta \text{ (} ^\circ\text{C/min)}$	Mecanismo	m	n	$E_a \text{ (KJ/mol)}$	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T (°C)
5	Orden 1	-3837,40	-6,34	31,90	3,38E+01	0,9519	160-320
	Orden 2	-4482,80	-4,90	37,27	1,68E+02	0,9738	160-320
	GB	-67,78	0,15	0,56	3,92E+02	0,8707	160-320
	Zhuravlev	-121,23	0,26	1,01	7,87E+02	0,8052	160-320
	Difusión 1D	-467,16	1,02	3,88	6,45E+03	0,8982	160-320
	Orden 1	-84,68	12,86	0,70	1,62E+08	0,1309	325-700

5	Orden 2	-1530,30	10,14	12,72	1,94E+08	0,8119	325-700
5	GB	-216,44	0,39	1,80	1,60E+03	0,9233	325-700
5	Zhuravlev	-1864,70	2,92	15,50	1,73E+05	0,6625	325-700
5	Difusión 1D	-791,77	1,60	6,58	1,96E+04	0,9771	325-700
5	Orden 1	-1308,80	-11,28	10,88	8,28E-02	0,6652	160-700
5	Orden 2	-2361,30	-9,06	19,63	1,37E+00	0,8978	160-700
5	GB	-153,46	0,31	1,28	1,05E+03	0,9233	160-700
5	Zhuravlev	-892,54	1,70	7,42	2,43E+04	0,6625	160-700
5	Difusión 1D	-709,42	1,49	5,90	1,58E+04	0,9771	160-700

Tabla III.2: Ajustes PDC para $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
10	Orden 1	-2980,70	-8,19	24,78	8,23E+00	0,9815	160-320
10	Orden 2	-3424,80	-7,19	28,47	2,59E+01	0,9892	160-320
10	GB	-39,61	0,09	0,33	4,32E+02	0,8611	160-320
10	Zhuravlev	-61,07	0,13	0,51	6,97E+02	0,8144	160-320
10	Difusión 1D	-290,73	0,63	2,42	5,48E+03	0,8819	160-320
10	Orden 1	140,50	-13,56	-1,17	-1,82E-03	0,6169	325-700
10	Orden 2	-618,66	-12,04	5,14	3,64E-02	0,8091	325-700
10	GB	-124,04	0,22	1,03	1,55E+03	0,9279	325-700
10	Zhuravlev	-484,33	0,79	4,03	1,07E+04	0,8295	325-700
10	Difusión 1D	-601,43	1,16	5,00	1,92E+04	0,9592	325-700
10	Orden 1	-955,49	-12,15	7,94	5,08E-02	0,6148	160-700
10	Orden 2	-1566,20	-10,82	13,02	3,13E-01	0,8383	160-700
10	GB	-86,75	0,18	0,72	1,04E+03	0,9152	160-700
10	Zhuravlev	-263,51	0,51	2,19	4,40E+03	0,7561	160-700
10	Difusión 1D	-485,91	1,01	4,04	1,34E+04	0,9617	160-700

Tabla III.3: Ajustes PDC para $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
15	Orden 1	-4392,30	-5,48	36,52	2,74E+02	0,9766	160-320
15	Orden 2	-4975,90	-4,19	41,37	1,13E+03	0,9886	160-320
15	GB	-55,78	0,12	0,46	9,44E+02	0,807	160-320
15	Zhuravlev	-94,06	0,20	0,78	1,73E+03	0,7397	160-320
15	Difusión 1D	-394,83	0,85	3,28	1,39E+04	0,837	160-320
15	Orden 1	-254,17	-12,65	2,11	1,22E-02	0,562	325-700
15	Orden 2	-1820,40	-9,79	15,13	1,53E+00	0,8392	325-700
15	GB	-234,03	0,41	1,95	5,31E+03	0,9191	325-700
15	Zhuravlev	-2019,40	3,13	16,79	6,95E+05	0,6675	325-700
15	Difusión 1D	-864,15	1,69	7,18	7,00E+04	0,9752	325-700
15	Orden 1	-1648,60	-10,85	13,71	4,78E-01	0,7278	160-700
15	Orden 2	-2737,60	-8,60	22,76	7,60E+00	0,9144	160-700
15	GB	-156,55	0,31	1,30	3,22E+03	0,8923	160-700
15	Zhuravlev	-926,86	1,75	7,71	8,02E+04	0,556	160-700
15	Difusión 1D	-726,68	1,51	6,04	4,92E+04	0,9664	160-700

Purín PSdC

Tabla III.4: Ajustes PSdC para $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
5	Orden 1	-3856,40	-6,72	32,06	2,32E+01	0,9782	200-340
5	Orden 2	-4666,70	-5,04	38,80	1,52E+02	0,9698	200-340
5	GB	-91,05	0,18	0,76	5,47E+02	0,7928	200-340
5	Zhuravlev	-170,31	0,34	1,42	1,20E+03	0,7273	200-340
5	Difusión 1D	-615,67	1,24	5,12	1,07E+04	0,8224	200-340
5	Orden 1	46,55	-12,97	-0,39	-5,42E-04	0,0207	345-700
5	Orden 2	-1306,50	-10,34	10,86	2,11E-01	0,9327	345-700
5	GB	-205,57	0,38	1,71	1,51E+03	0,9945	345-700
5	Zhuravlev	-1681,80	2,66	13,98	1,20E+05	0,9581	345-700
5	Difusión 1D	-749,05	1,57	6,23	1,81E+04	0,9773	345-700
5	Orden 1	-1447,30	-11,10	12,03	1,09E-01	0,688	200-700
5	Orden 2	-2685,70	-8,62	22,33	2,43E+00	0,9022	200-700
5	GB	-183,58	0,36	1,53	1,31E+03	0,9756	200-700
5	Zhuravlev	1017,80	1,87	-8,46	-3,29E+04	0,8583	200-700
5	Difusión 1D	-841,67	1,68	7,00	2,27E+04	0,9794	200-700

Tabla III.5: Ajustes PSdC para $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
10	Orden 1	-3866,70	-7,16	32,15	3,00E+01	0,9775	200-340
10	Orden 2	-4388,70	-6,08	36,49	1,01E+02	0,9719	200-340
10	GB	-44,70	0,09	0,37	4,89E+02	0,7713	200-340
10	Zhuravlev	-67,48	0,13	0,56	7,72E+02	0,7261	200-340
10	Difusión 1D	-331,35	0,66	2,75	6,44E+03	0,7926	200-340
10	Orden 1	440,16	-14,03	-3,66	-3,57E-03	0,6217	345-700
10	Orden 2	-88,53	-12,86	0,74	2,29E-03	0,0442	345-700
10	GB	-85,79	0,17	0,71	1,01E+03	0,9858	345-700
10	Zhuravlev	-275,40	0,48	2,29	4,46E+03	0,9956	345-700
10	Difusión 1D	-447,74	0,92	3,72	1,13E+04	0,975	345-700
10	Orden 1	-1218,80	-11,99	10,13	7,56E-02	0,5629	200-700
10	Orden 2	-1830,40	-10,69	15,22	4,18E-01	0,7322	200-700
10	GB	-83,63	0,16	0,70	9,84E+02	0,9772	200-700
10	Zhuravlev	-214,96	0,41	1,79	3,22E+03	0,9509	200-700
10	Difusión 1D	-495,39	0,98	4,12	1,32E+04	0,9771	200-700

Tabla III.6: Ajustes PSdC para $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (KJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
15	Orden 1	-3895,10	-6,85	32,38	6,16E+01	0,9651	200-340
15	Orden 2	-4587,50	-5,42	38,14	3,05E+02	0,9534	200-340
15	GB	-71,26	0,14	0,59	1,23E+03	0,7299	200-340

15	Zhuravlev	-123,93	0,25	1,03	2,38E+03	0,6615	200-340
15	Difusión 1D	-497,53	1,00	4,14	2,03E+04	0,7618	200-340
15	Orden 1	9,24	-12,99	-0,08	-3,18E-04	0,0006	345-700
15	Orden 2	-1267,00	-10,51	10,53	5,18E-01	0,8993	345-700
15	GB	-198,70	0,37	1,65	4,30E+03	0,9922	345-700
15	Zhuravlev	-1396,40	2,25	11,61	1,99E+05	0,9676	345-700
15	Difusión 1D	-762,83	1,56	6,34	5,45E+04	0,9736	345-700
15	Orden 1	-1629,20	-10,94	13,55	4,35E-01	0,717	200-700
15	Orden 2	-2813,00	-8,58	23,39	7,90E+00	0,8975	200-700
15	GB	-175,16	0,34	1,46	3,68E+03	0,9686	200-700
15	Zhuravlev	-871,97	1,60	7,25	6,46E+04	0,8662	200-700
15	Difusión 1D	-831,72	1,64	6,91	6,44E+04	0,9742	200-700

Purín PDV

Tabla III.7: Ajustes PDV para $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
5	Orden 1	-3838,90	-7,15	31,92	1,50E+01	0,9819	200-365
5	Orden 2	-4483,60	-5,82	37,28	6,62E+01	0,9789	200-365
5	GB	-64,77	0,13	0,54	3,68E+02	0,8022	200-365
5	Zhuravlev	-110,27	0,22	0,92	6,86E+02	0,7507	200-365
5	Difusión 1D	-455,88	0,91	3,79	5,66E+03	0,8257	200-365
5	Orden 1	87,80	-13,38	-0,73	-6,81E-04	0,0349	370-700
5	Orden 2	-925,19	-11,47	7,69	4,82E-02	0,4766	370-700
5	GB	-162,94	0,28	1,35	1,08E+03	0,8108	370-700
5	Zhuravlev	-875,96	1,35	7,28	1,68E+04	0,5659	370-700
5	Difusión 1D	-704,72	1,34	5,86	1,35E+04	0,8869	370-700
5	Orden 1	-1498,50	-11,39	12,46	8,47E-02	0,6836	200-700
5	Orden 2	-2353,40	-9,68	19,57	7,33E-01	0,8524	200-700
5	GB	-123,00	0,23	1,02	7,77E+02	0,8989	200-700
5	Zhuravlev	-454,66	0,83	3,78	5,19E+03	0,5969	200-700
5	Difusión 1D	-653,01	1,27	5,43	1,17E+04	0,9578	200-700

Tabla III.8: Ajustes PDV para $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
10	Orden 1	-3614,30	-7,86	30,05	1,40E+01	0,9776	200-365
10	Orden 2	-4087,90	-6,88	33,99	4,19E+01	0,9738	200-365
10	GB	-39,72	0,08	0,33	4,30E+02	0,7827	200-365
10	Zhuravlev	-59,51	0,12	0,49	6,69E+02	0,7413	200-365
10	Difusión 1D	-295,50	0,59	2,46	5,31E+03	0,8022	200-365
10	Orden 1	508,55	-14,28	-4,23	-3,18E-03	0,8015	370-700
10	Orden 2	55,37	-13,30	-0,46	-9,24E-04	0,0251	370-700
10	GB	-71,90	0,13	0,60	8,22E+02	0,9287	370-700
10	Zhuravlev	-204,08	0,35	1,70	2,89E+03	0,8717	370-700

10	Difusión 1D	-396,08	0,79	3,29	8,70E+03	0,9454	370-700
10	Orden 1	-1263,30	-12,08	10,50	7,17E-02	0,536	200-700
10	Orden 2	-1778,20	-11,02	14,78	2,90E-01	0,7373	200-700
10	GB	-65,58	0,13	0,55	7,44E+02	0,9602	200-700
10	Zhuravlev	-146,94	0,28	1,22	1,93E+03	0,9005	200-700
10	Difusión 1D	-410,97	0,80	3,42	9,17E+03	0,9711	200-700

Tabla III.9: Ajustes PDV para $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Mecanismo	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2	Tramo de T ($^{\circ}\text{C}$)
15	Orden 1	-36,28	-7,57	0,30	2,80E-01	0,9664	200-365
15	Orden 2	-4257,70	-6,28	35,40	1,20E+02	0,9564	200-365
15	GB	-63,82	0,13	0,53	1,09E+03	0,7378	200-365
15	Zhuravlev	-110,20	0,22	0,92	2,05E+03	0,6738	200-365
15	Difusión 1D	-447,01	0,89	3,72	1,63E+04	0,7674	200-365
15	Orden 1	253,91	-13,53	-2,11	-5,08E-03	0,4412	370-700
15	Orden 2	-648,83	-11,73	5,39	7,83E-02	0,6887	370-700
15	GB	-147,25	0,27	1,22	2,89E+03	0,9579	370-700
15	Zhuravlev	-741,41	1,19	6,16	3,67E+04	0,8641	370-700
15	Difusión 1D	-639,16	1,29	5,31	3,47E+04	0,9708	370-700
15	Orden 1	-1569,00	-11,26	13,04	3,02E-01	0,7075	200-700
15	Orden 2	-2456,10	-9,49	20,42	2,79E+00	0,8609	200-700
15	GB	-128,69	0,25	1,07	2,47E+03	0,9563	200-700
15	Zhuravlev	-455,23	0,84	3,78	1,57E+04	0,839	200-700
15	Difusión 1D	-683,97	1,34	5,69	3,90E+04	0,9699	200-700

Además de lo mencionado en el apartado 4.3.1, se puede observar que en los tramos del pico de descomposición de materia orgánica (160-320°C para el caso PDC, 200-340°C para el PSdC y 200-365°C para el PDV) los modelos que ajustan son los basados en cinéticas donde predomina la reacción química, ajustándose mejor el proceso al mecanismo de reacción de orden 2 en el caso del PDC, y al mecanismo de reacción de orden 1 para los casos de PSdC y PDV.

El hecho de que ajusten los modelos de reacción química viene a confirmar que los tramos seleccionados son adecuados para la aplicación de los modelos isoconvensionales.

Por otro lado, en los tramos posteriores al pico (325-700°C para el PDC, 345-700°C para el caso del PSdC y 370-700°C para el PDV), se observa, que aunque en ningún caso ajustan los modelos de reacción química, hay diferencias dependiendo del caso de estudio en los ajustes de los modelos difusionales.

En el análisis de PDC, ajusta con regresiones >0,96 el modelo de difusión 1D y con regresiones >0,91 el modelo de Ginstling-Brounstein, mientras que el de Zhuravlev no ajusta para ninguna velocidad de calentamiento.

Para el PSdC, se obtienen diferentes resultados dependiendo de la velocidad de calentamiento, aunque no hay apenas diferencia en los valores de las regresiones, en este caso la ecuación de Zhuravlev sí que ajusta bien para los tres valores de β .

Finalmente, para el purín PDV, en el caso de $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no ajusta ningún modelo y en $\beta = 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ los únicos que ajustan son el modelo de difusión 1D y el de Ginstling-Brounstein.

Viendo esto, en los tramos posteriores al pico se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- 1) La ecuación de Zhuravlev sólo ajusta en el purín que no ha sido sometido a un tratamiento de digestión.
- 2) Los purines digeridos para $\beta = 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se comportan igual.
- 3) El purín PDV no ajusta a ningún modelo en $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por lo que habría que tratar de probar alguna ecuación distinta.

Por último, en los casos de estudio que engloban el total del tramo (desde el inicio del pico hasta 700°C) el modelo que mejor ajusta es el de difusión 1D. Esto corrobora la necesidad de trabajar con un tramo de temperaturas dentro de todo el rango de datos extraído de la termobalanza para poder aplicar otro tipo de modelos como son los isoconversionales.

III.3.2 Modelos isoconversionales

Experimento 1: PDC a $\beta = 5, 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

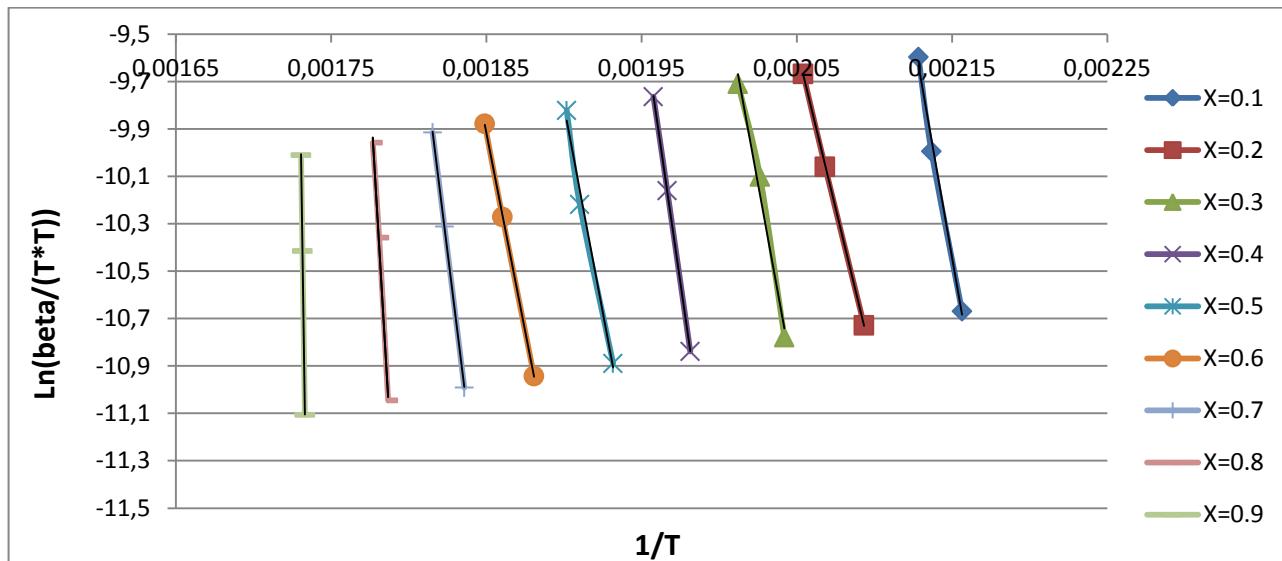


Figura III.50: PDC: Modelo isoconversional KAS. Tramo 160-320°C

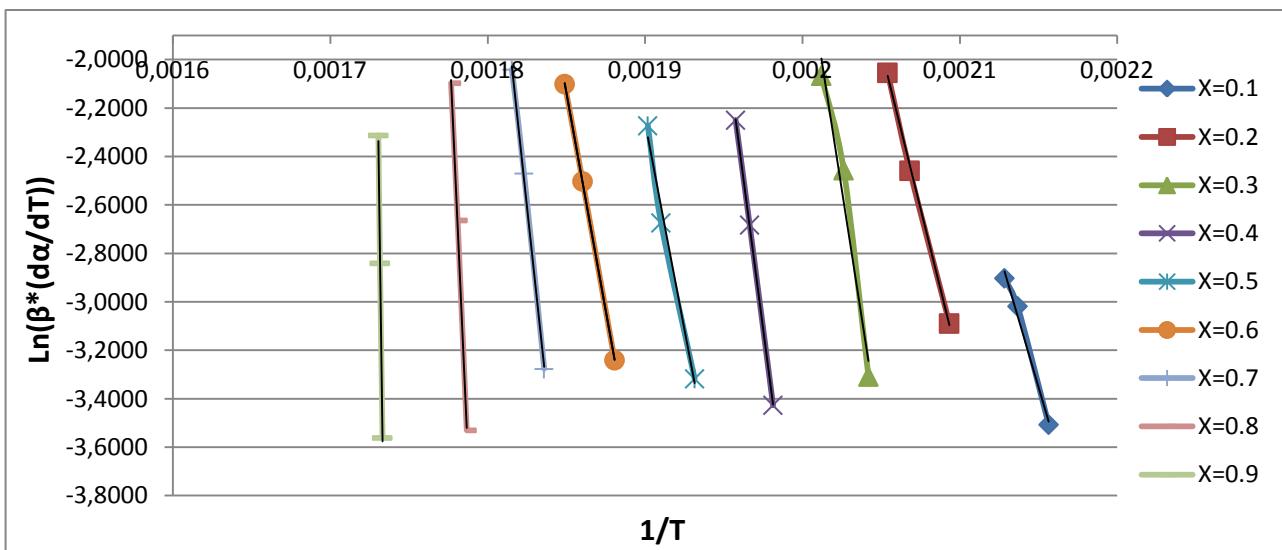


Figura III.51: PDC: Modelo isoconversional Friedman. Tramo 160-320°C

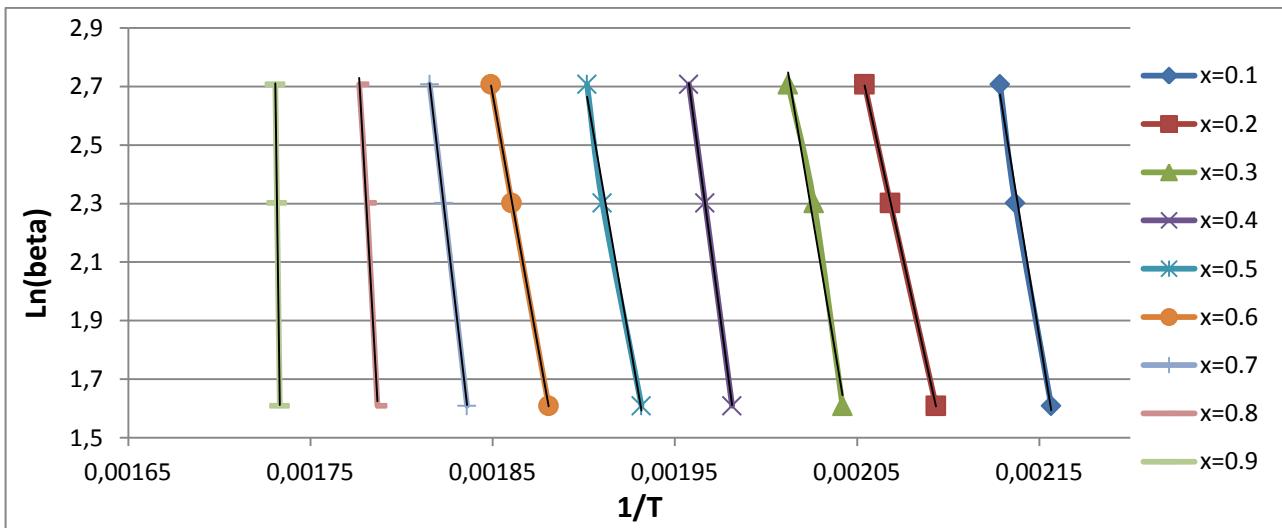


Figura III.52: PDC: Modelo isoconversional FWO. Tramo 160-320°C

Experimento 2: PSdC a $\beta = 5, 10$ y 15 °C/min

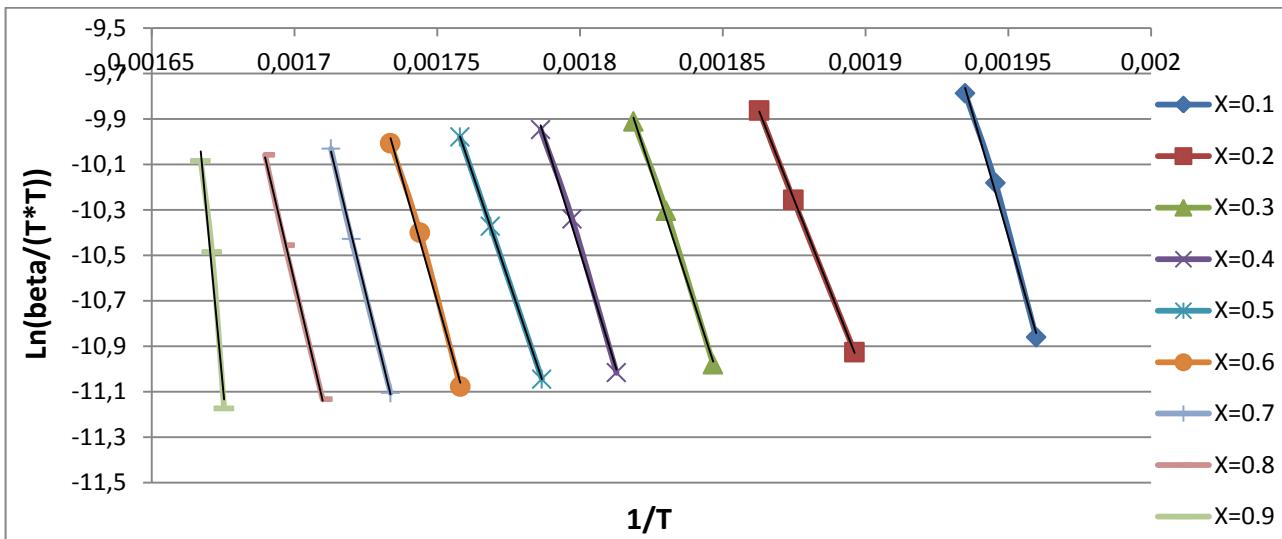


Figura III.53: PSdC: Modelo isoconversional KAS. Tramo 200-340°C

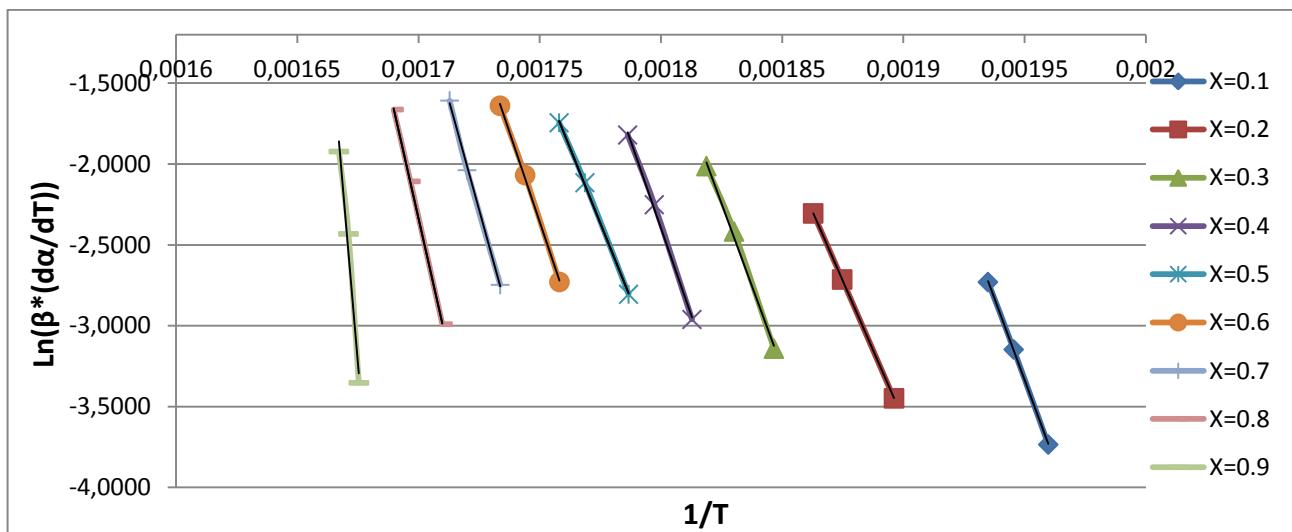


Figura III.54: PSdC: Modelo isoconversional Friedman. Tramo 200-340°C

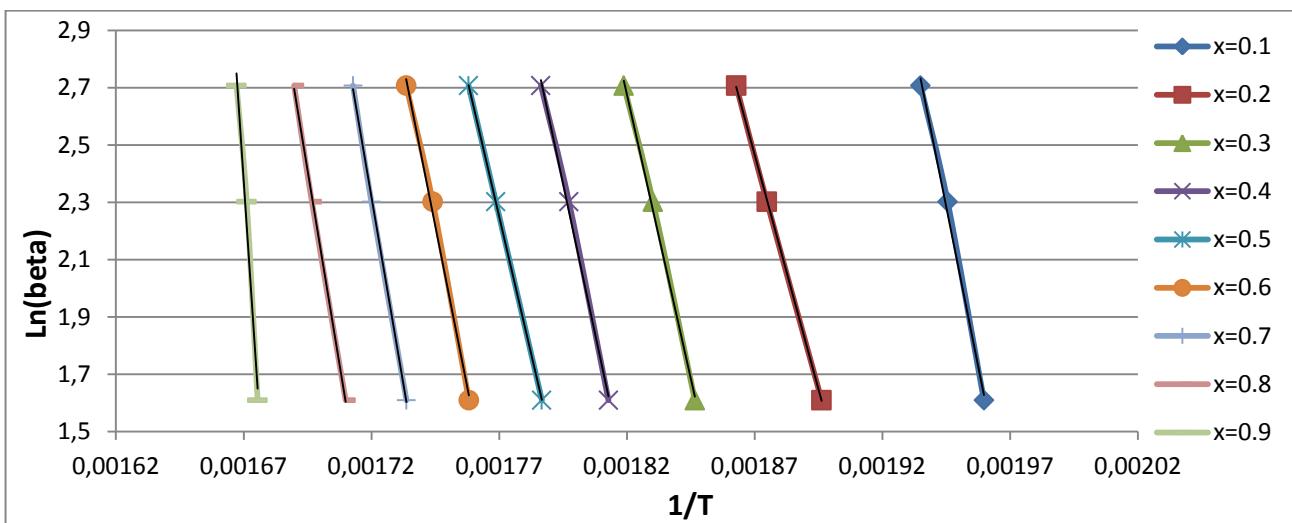


Figura III.55: PSdC: Modelo isoconversional FWO. Tramo 200-340°C

Experimento 3: PDV a $\beta = 5, 10$ y $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

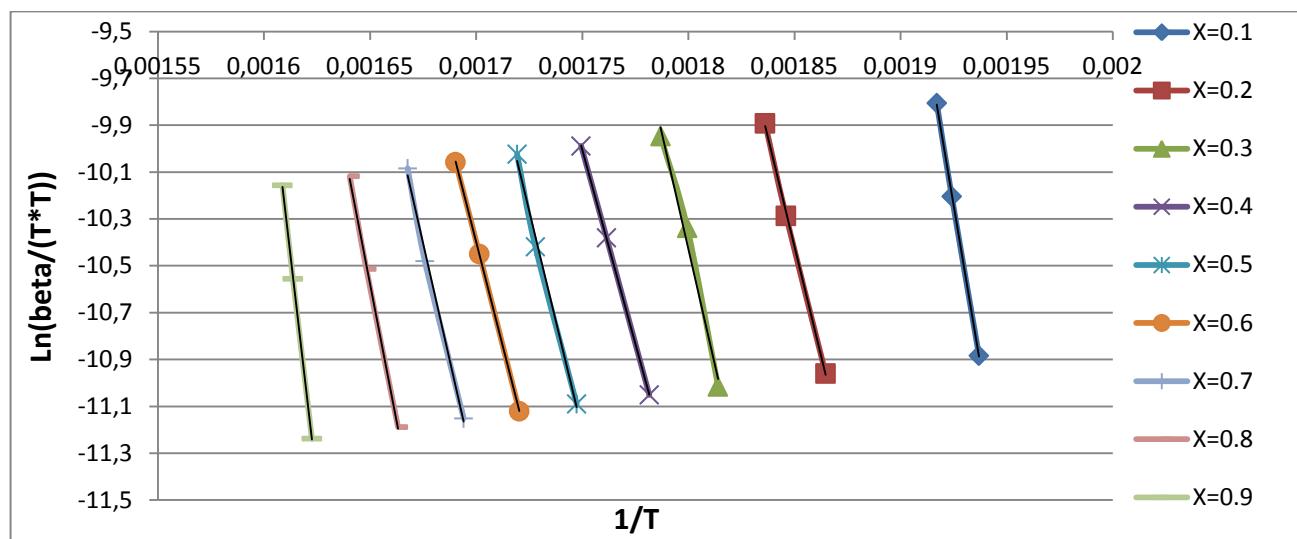


Figura III.56: PDV: Modelo isoconversional KAS. Tramo 200-365°C

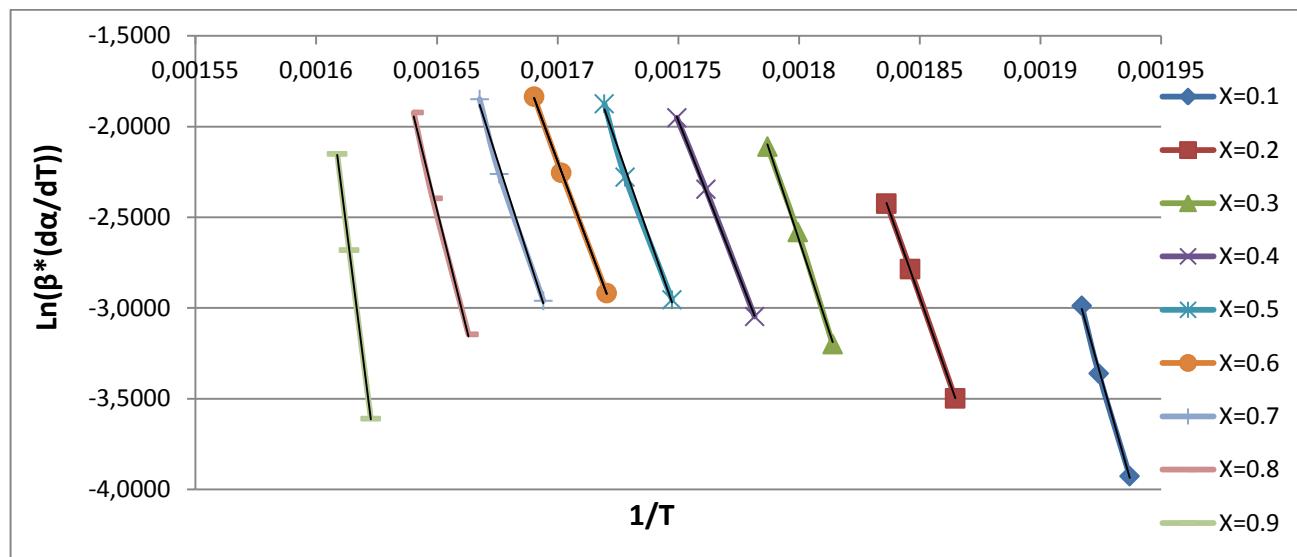


Figura III.57: PDV: Modelo isoconversional Friedman. Tramo 200-365°C

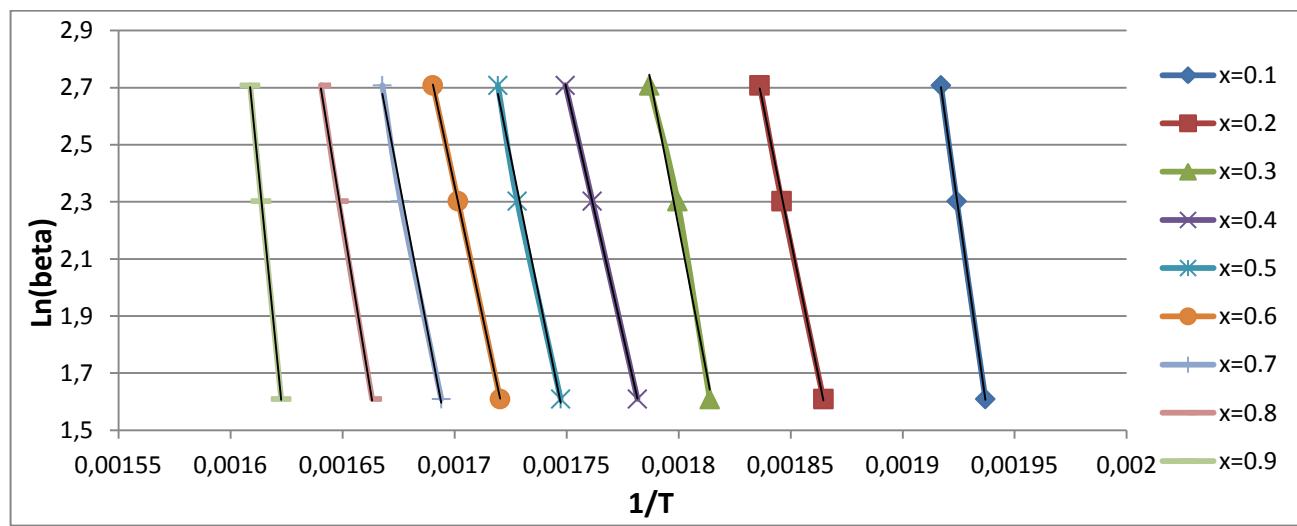


Figura III.58: PDV: Modelo isoconversional FWO. Tramo 200-365°C

Del mismo modo que se hizo anteriormente con los modelos cinéticos simples aplicados en el método integral de Coats - Redfern, se presentan unas tablas resumen con los ajustes obtenidos:

Purín PDC:

Tabla III.10: Ajuste KAS para el PDC

X	m	n	E _a (KJ/mol)	k ₀ (min ⁻¹)	R ²
0,10	-37449	70,075	311,350	1,0698E+34	0,9932
0,20	-26999	45,785	224,469	4,61429E+23	0,9999
0,30	-35840	62,444	297,973	1,68161E+31	0,9849
0,40	-45311	78,94	376,715	4,44307E+38	1
0,50	-34907	56,52	290,216	8,5126E+28	0,9901
0,60	-33507	52,071	278,577	1,26275E+27	0,9999
0,70	-52820	85,979	439,145	1,39194E+42	0,9999
0,80	-110393	186,2	917,807	1,30391E+86	0,9966
0,90	-439029	749,78	3650,087	+	0,9999

Tabla III.11: Ajuste Friedman para el PDC

X	m	n	E _a (KJ/mol)	k ₀ (min ⁻¹)	R ²
0,10	-22094	44,151	183,689	1,6607E+19	0,9876
0,20	-26244	51,84	218,192	4,0807E+22	0,9987
0,30	-41718	81,944	346,843	5,53E+35	0,9675
0,40	-49643	94,934	412,731	2,8259E+41	0,9999
0,50	-34046	62,427	283,058	2,5866E+27	0,9871
0,60	-35987	64,443	299,195	2,4276E+28	0,9999
0,70	-60864	108,47	0,506	4,2737E+47	0,999
0,80	-145090	255,7	1206,278	5,598E+111	0,9992
0,90	-495976	856	4123,544	+	0,9971

Tabla III.12: Ajuste FWO para el PDC

X	m	n	E _a (KJ/mol)	k ₀ (min ⁻¹)	R ²
0,10	-38382	84,366	303,334	3,38897E+33	0,9935
0,20	-27963	60,141	220,992	6,62097E+22	0,9999
0,30	-36827	76,847	291,045	5,66206E+29	0,9857
0,40	-46327	93,399	366,124	4,85008E+36	1
0,50	-35950	71,033	284,114	8,91048E+26	0,9906
0,60	-34579	66,64	273,279	8,66411E+24	0,9999
0,70	-53915	100,59	426,092	2,34715E+39	1
0,80	-111515	200,86	881,307	2,98929E+82	0,9967
0,90	-440183	764,49	3478,784	+	0,9999

Purín PSdC:

Tabla III.13: Ajuste KAS para el PSdC

X	m	n	E _a (KJ/mol)	k ₀ (min ⁻¹)	R ²
0,10	-43355	74,124	360,453	7,10168E+35	0,9954

0,20	-31807	49,382	264,443	1,98352E+25	0,9999
0,30	-38542	60,204	320,438	1,92518E+30	0,9978
0,40	-40517	62,447	336,858	2,73085E+31	0,9971
0,50	-37254	55,514	309,729	3,32217E+28	1
0,60	-43901	66,123	364,992	2,09586E+33	0,9961
0,70	-51267	77,768	426,233	3,67002E+38	0,9991
0,80	-53012	79,505	440,741	2,88158E+39	0,9992
0,90	-132425	210,73	1100,981	1,00708E+97	0,983

Tabla III.14: Ajuste Friedman para el PSdC

X	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R2
0,10	-40395	75,435	335,844	6,4086E+32	0,9998
0,20	-34279	61,55	284,995	6,7257E+26	1
0,30	-40753	72,129	338,820	3,0208E+31	0,9966
0,40	-43162	75,295	358,848	8,357E+32	0,9982
0,50	-37178	63,624	309,097	8,5621E+27	0,9994
0,60	-44555	75,615	370,430	1,7263E+33	0,9989
0,70	-54261	91,316	451,125	1,5167E+40	0,9985
0,80	-65902	109,7	547,909	2,1932E+48	0,9999
0,90	-173977	288,019	1446,444	1,216E+126	0,9793

Tabla III.15: Ajuste FWO para el PSdC

X	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R ²
0,10	-44382	88,607	350,752	2,0363E+35	0,9956
0,20	-32871	63,935	259,780	2,5027E+24	0,9999
0,30	-39633	74,808	313,221	6,8479E+28	0,9979
0,40	-41628	77,087	328,987	4,4462E+29	0,9973
0,50	-38382	70,185	303,334	3,5743E+26	1
0,60	-45046	80,823	356,000	9,6046E+30	0,9963
0,70	-52427	92,495	414,332	7,3635E+35	0,9991
0,80	-54189	94,259	428,257	3,11E+36	0,9993
0,90	-133621	225,52	1056,012	8,9369E+92	0,9833

Purín PDV:

Tabla III.16: Ajuste KAS para el PDV

X	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R ²
0,10	-54293	94,274	451,392	2,59172E+45	0,9997
0,20	-37242	58,479	309,629	5,06181E+29	0,9992
0,30	-39745	61,112	330,439	7,51715E+30	0,9873
0,40	-33006	47,754	274,411	9,8641E+24	1
0,50	-37443	54,323	311,301	7,97473E+27	0,9951
0,60	-35420	49,814	294,481	8,30539E+25	1
0,70	-39854	56,351	331,346	6,4501E+28	0,9951
0,80	-46890	56,788	389,843	1,17479E+29	0,9993
0,90	-77479	114,48	644,160	2,20487E+54	0,9998

Tabla III.17: Ajuste Friedman para el PDV

X	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2
0,10	-47059	87,213	391,248	8,3538E+37	0,9977
0,20	-37696	66,794	313,404	1,274E+29	0,9999
0,30	-40370	70,041	335,636	3,7439E+30	0,9986
0,40	-34093	57,698	283,449	1,9045E+25	0,9997
0,50	-37899	63,255	315,092	5,9201E+27	0,9945
0,60	-35955	58,932	298,929	9,8126E+25	0,9998
0,70	-41490	67,314	344,947	5,7145E+29	0,9951
0,80	-53351	85,571	443,560	7,2775E+37	0,9978
0,90	-104677	166,24	870,284	1,5744E+73	0,9999

Tabla III.18: Ajuste FWO para el PDV

X	m	n	E_a (kJ/mol)	$k_0(\text{min}^{-1})$	R^2
0,10	-55331	108,78	437,283	9,4209E+43	0,9956
0,20	-38323	73,063	302,868	1,977E+28	0,9999
0,30	-40855	75,751	322,878	1,7057E+29	0,9979
0,40	-34138	62,432	269,794	2,3418E+23	0,9973
0,50	-38596	69,038	305,025	1,1289E+26	1
0,60	-36593	64,562	289,196	1,0249E+24	0,9963
0,70	-41043	71,128	324,364	4,9411E+26	0,9991
0,80	-48100	81,599	380,136	1,1127E+31	0,9993
0,90	-78717	129,33	622,103	2,548E+51	0,9833

Para ver si existe relación entre los factores preexponenciales y la energía de activación o la conversión, se han representado los valores obtenidos con cada método (KAS, Friedman y FWO) para cada purín.

PDC

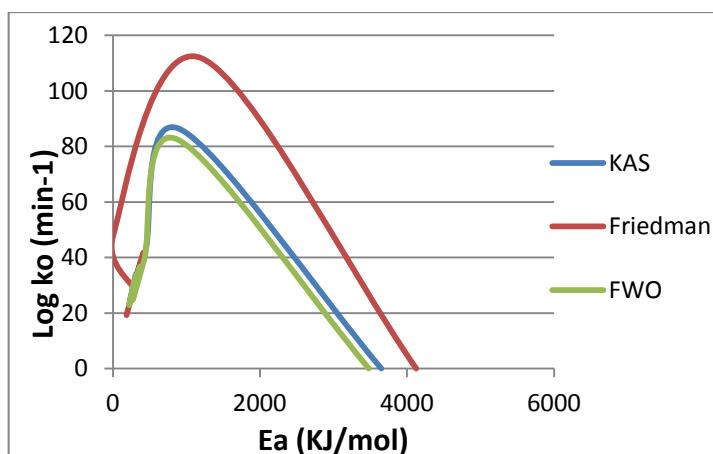


Figura III.59: PDC. Log k_0 vs. E_a

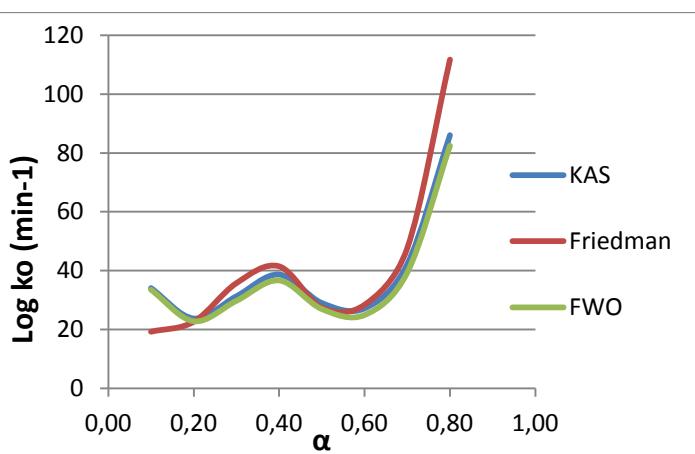


Figura III.60: PDC. Log k_0 vs. α

PSdC

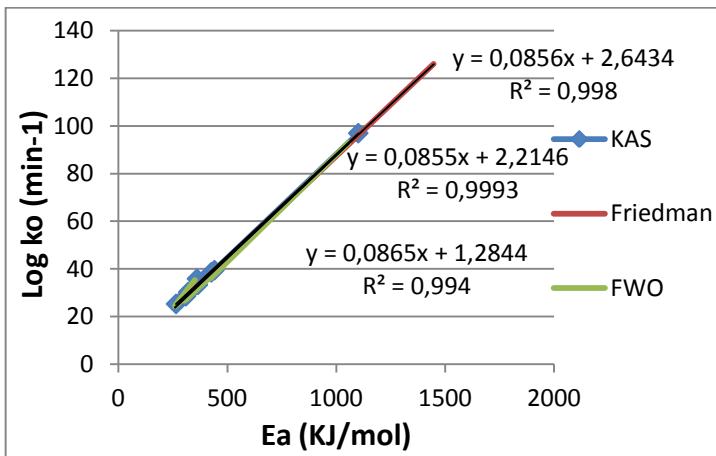


Figura III.61: PSdC. $\log k_0$ vs. E_a

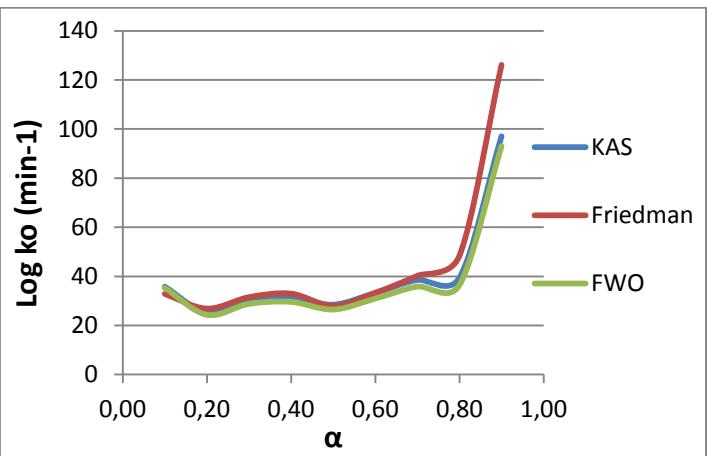


Figura III.62: PSdC. $\log k_0$ vs. α

PDV

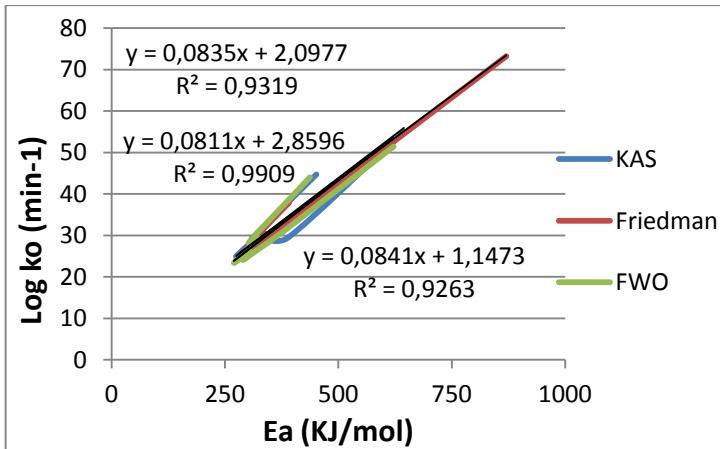


Figura III.63: PDV. $\log k_0$ vs. E_a

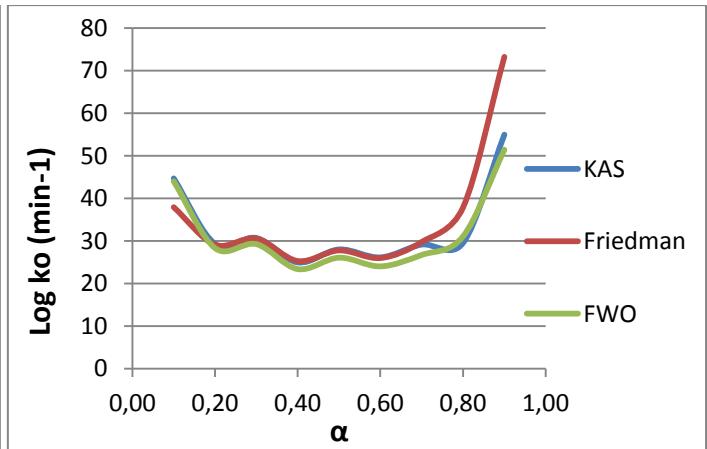


Figura III.64: PDV. $\log k_0$ vs. α

Se puede observar que sólo en el purín que no ha sido sometido a un tratamiento de digestión se puede establecer una relación lineal entre el factor preexponencial y la energía de activación independientemente del modelo isoconversional utilizado.

Por otro lado, las gráficas de k_0 frente a α muestran la tendencia que ya predecían estudios como el de Mishra y Bhaskar (2014) con diferentes biommasas de arroz, donde establecían que no tenía por qué existir dependencia entre ambas variables.

La conclusión que se puede obtener a la vista de estas gráficas y de los resultados en general arrojados por estos modelos es que ocurren muchas reacciones durante el proceso de descomposición térmica y que no se puede hablar de un parámetro cinético promedio para caracterizar el proceso.

III.3.3 Modelo multifraccional

Como se ha expuesto con anterioridad, este modelo no arrojó buenos resultados a la hora de su implementación ya que las restricciones que se imponían para la resolución no se cumplían por el

programa. Además, se observó que los resultados se veían muy influenciados por los datos de partida que en muchos casos no se veían modificados. Se hicieron pruebas con valores iniciales calculados a partir de los resultados obtenidos por los diferentes modelos isoconversionales e incluso por el de Coats-Redfern y se observó que en ninguno de los casos (1, 2 ó 3 fracciones) se obtenían resultados satisfactorios.

Como ejemplo se muestra el método aplicado al purín PDC para $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La primera tabla (Tabla III.19) muestra los datos que se introdujeron inicialmente y la segunda tabla (Tabla III.20), los resultados obtenidos tras la implementación del modelo:

Tabla III.19: Datos de partida para el modelo multifraccional. PDC $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

1 fracción				Factor preexponencial fracción i	Energía activación				
	f ₀	f _∞	f ₀ - f _∞	k _{0i} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i	f = $\sum f_i$		
FRACTIÓN 1	1	0,5976	A ₀	0,4024	4,850E+36	3,661E+05	FRACTIÓN 1	1	1
								debe dar 1	
2 fracciones				Factor preexponencial fracción i	Energía activación				
	f ₀	f _∞	f ₀ - f _∞	k _{0i} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i	f = $\sum f_i$		
FRACTIÓN 1	0,7149	0,4	A ₀	0,3149	5,662E+29	2,910E+05	FRACTIÓN 1	0,715	
FRACTIÓN 2	0,2851	0,1976	B ₀	0,0875	2,347E+39	4,261E+05	FRACTIÓN 2	0,285	1
								debe dar 1	
3 fracciones				Factor preexponencial fracción i	Energía activación				
	f ₀	f _∞	f ₀ - f _∞	k _{0i} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i	f = $\sum f_i$		
FRACTIÓN 1	0,3666	0,35	A ₀	0,0986	3,389E+33	3,033E+05	FRACTIÓN 1	0,367	
FRACTIÓN 2	0,005	0,1	B ₀	0,1884	5,662E+29	2,910E+05	FRACTIÓN 2	0,005	
FRACTIÓN 3	0,6284	0,1476	C ₀	0,0469	2,989E+82	8,813E+05	FRACTIÓN 3	0,628	1
								debe dar 1	

Tabla III.20: Resultados obtenidos con el modelo multifraccional. PDC $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

1 fracción			Factor preexponencial fracción i	Energía activación		
	f _{io}	f _{i∞}	f _{io} - f _{i∞}	k _{oi} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i f = $\sum f_i$
FRACCIÓN 1	1	0,5976	Ao -1E-06	1,000E+30	3,661E+05	FRACCIÓN 1 1 1
	0					debe dar 1
2 fracciones			Factor preexponencial fracción i	Energía activación		
	f _{io}	f _{i∞}	f _{io} - f _{i∞}	k _{oi} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i f = $\sum f_i$
FRACCIÓN 1	0,2359	0	Ao 0,2359	5,662E+29	2,910E+05	FRACCIÓN 1 0,236
FRACCIÓN 2	0,7641	0,5976	Ba 0,1665	1,000E+30	4,261E+05	FRACCIÓN 2 0,764 1
	0					debe dar 1
3 fracciones			Factor preexponencial fracción i	Energía activación		
	f _{io}	f _{i∞}	f _{io} - f _{i∞}	k _{oi} (min ⁻¹)	E _i (J/mol)	f _i f = $\sum f_i$
FRACCIÓN 1	0,3666	0,35	Ao 0,2583	1,000E+30	3,033E+05	FRACCIÓN 1 0,367
FRACCIÓN 2	0,005	0,1	Ba 0	5,662E+29	2,910E+05	FRACCIÓN 2 0,005
FRACCIÓN 3	0,6284	0,1476	Co 0,1297	1,000E+30	8,813E+05	FRACCIÓN 3 0,628 1
	0					debe dar 1

Como se puede observar, los resultados se ven muy influenciados por los valores de partida, además de que el programa *Solver* considera como válidas soluciones de valor 0 que no pueden ser evitadas por medio de más condiciones en el código porque no son cumplidas a la hora de la resolución.

Por todo esto se llegó a la conclusión de que era necesario trabajar con una herramienta de cálculo distinta a *Solver* y, puesto que era necesario rehacer el código se decidió implementar un modelo más preciso como es el DAEM.

III.3.4 Modelo basado en la Distribución de Energías de Activación (DAEM)

En este apartado se exponen de manera detallada los resultados obtenidos con el modelo DAEM. Para cada purín y cada velocidad de calentamiento se ha obtenido una serie de valores de f_{i0} que corresponderán a los componentes por los que está formada la muestra.

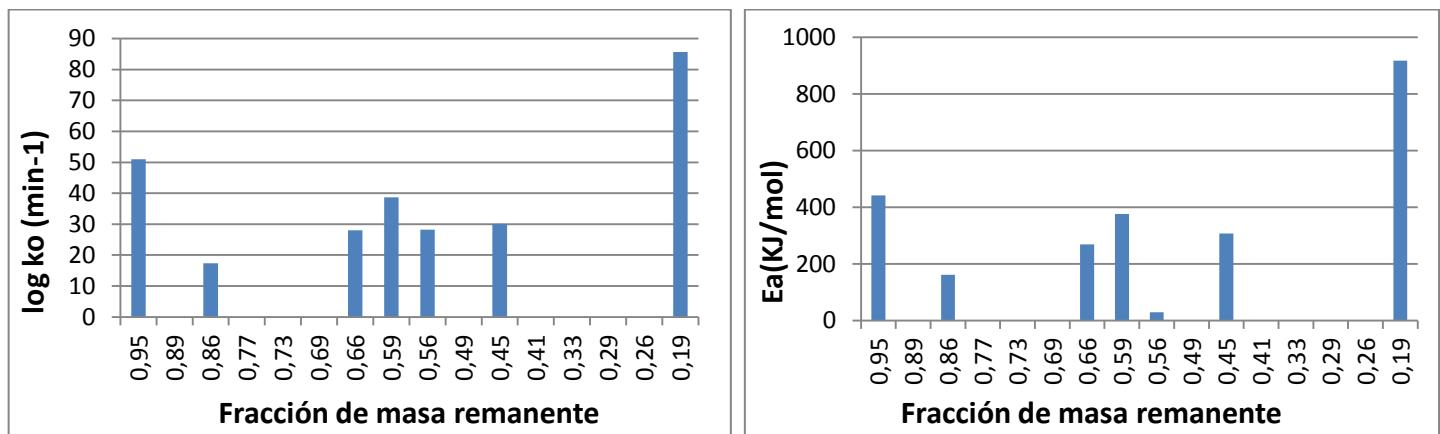
Purín PDC

Tabla III.21: PDC. Valores de f_{i0} para $\beta = 5, 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Conversión	E_a (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	f_{i0} (beta 5)	f_{i0} (beta 10)	f_{i0} (beta 15)
0,05	441,365	1,0003E+51	0,00614	0,00625	0,00522
0,1	311,351	5,53E+34	0,00000	0,00620	0,00000
0,15	162,023	2,50E+17	0,07853	0,05182	0,06221
0,2	224,470	1,13E+24	0,00000	0,00803	0,01198
0,25	187,298	5,43E+19	0,00000	0,00000	0,00000
0,3	297,974	2,57E+31	0,00000	0,00000	0,00000

0,35	269,349	9,86E+27	0,00945	0,02954	0,01877
0,4	376,716	4,74E+38	0,03295	0,00638	0,01099
0,45	28,966	1,79E+28	0,00511	0,00842	0,00765
0,5	290,217	6,69E+28	0,00000	0,03780	0,04721
0,55	307,094	1,38E+30	0,05021	0,02030	0,00000
0,6	278,577	7,51E+26	0,00000	0,00000	0,00000
0,65	258,291	3,68E+24	0,00000	0,00000	0,00000
0,7	439,145	6,30E+41	0,00000	0,00000	0,00000
0,75	337,257	4,12E+31	0,00000	0,00000	0,00000
0,8	917,807	4,41E+85	0,26390	0,29381	0,32700
0,85	-	-	0,00000	0,00000	0,00000
0,9	-	-	0,00000	0,00000	0,00000
0,95	-	-	0,00000	0,00000	0,00000

$$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.65 y III.66: PDC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

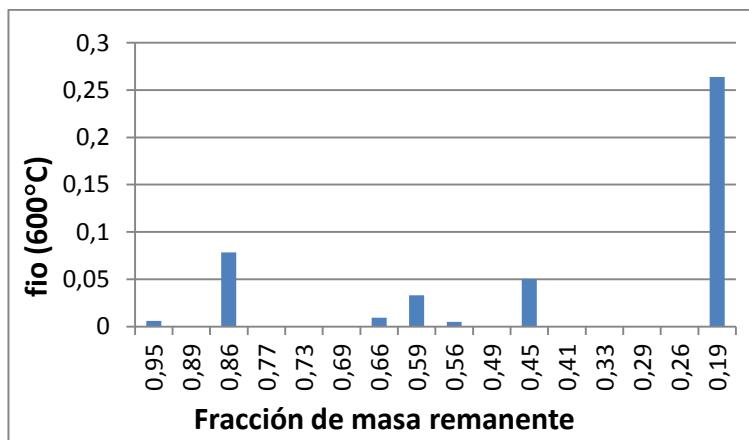
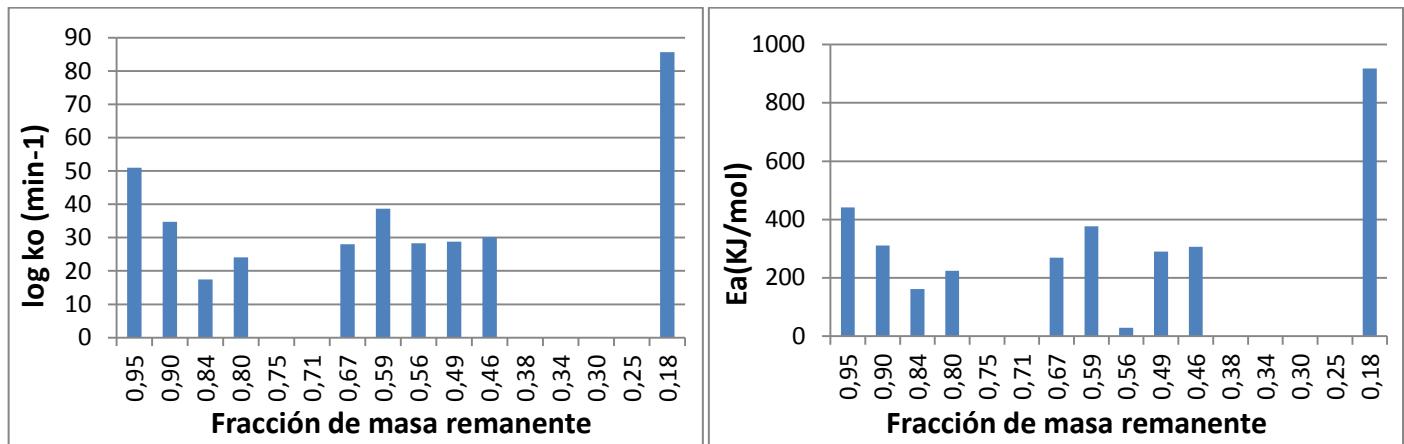


Figura III.67: PDC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.68 y III.69: PDC ($\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

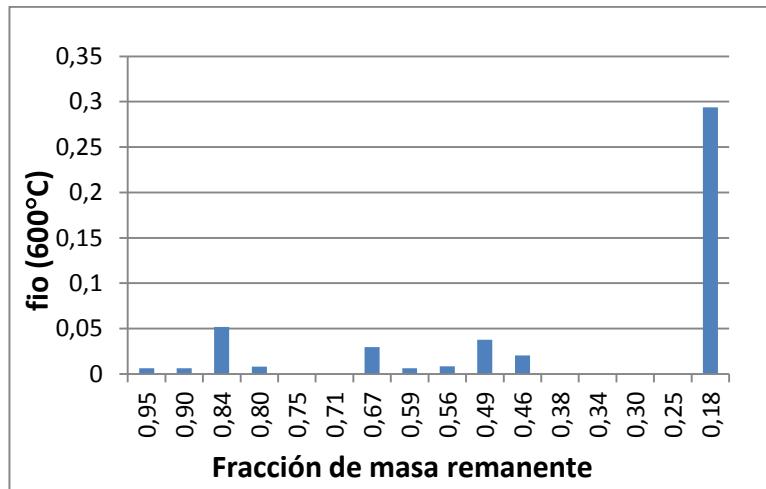
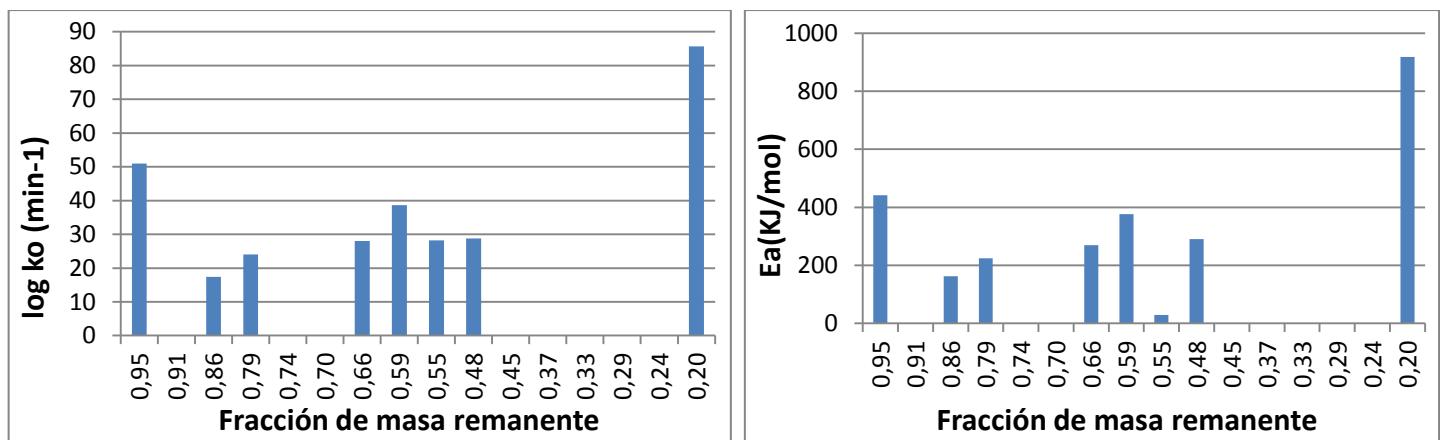


Figura III.70: PDC ($\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.71 y III.72: PDC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

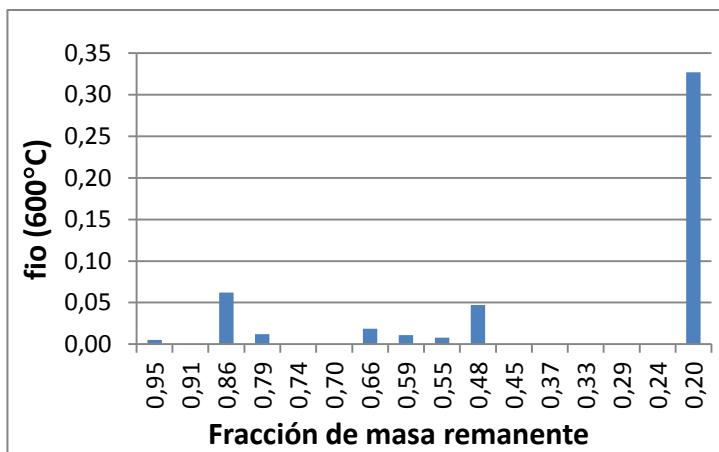


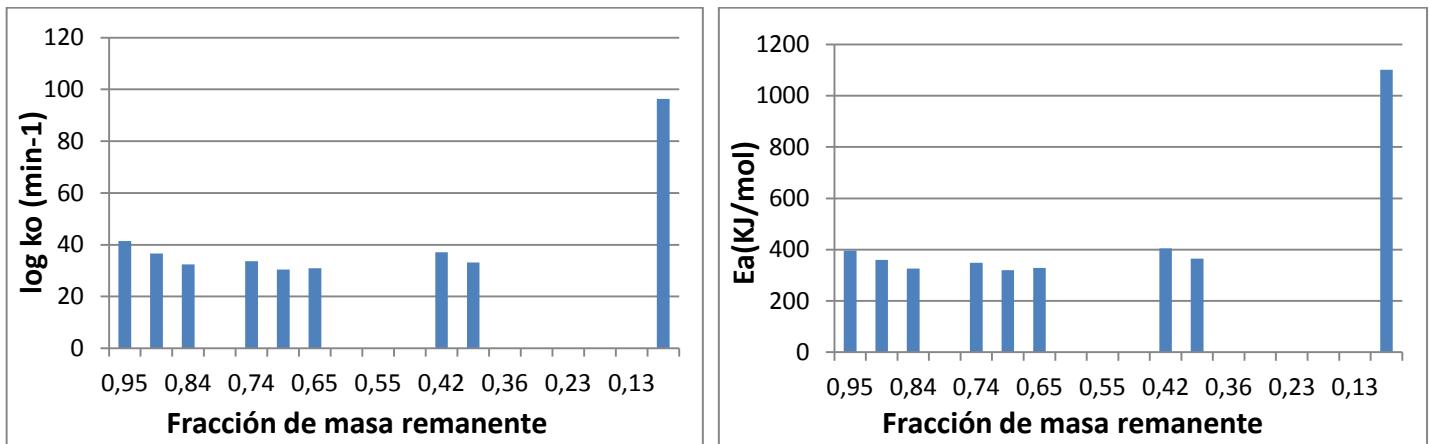
Figura III.73: PDC ($\beta = 15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

Purín PSdC

Tabla III.22: PSdC. Valores de f_{i0} para $\beta = 5, 10$ y $15 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Conversión	$E_a (\text{KJ/mol})$	$k_0 (\text{min}^{-1})$	f_{i0} (beta 5)	f_{i0} (beta 10)	f_{i0} (beta 15)
0,05	396,312	2,8392E+41	0,01970	0,01969	0,02124
0,1	360,453	3,67E+36	0,00667	0,00897	0,00590
0,15	326,549	2,86E+32	0,02333	0,01676	0,01891
0,2	264,443	4,84E+25	0,00000	0,00517	0,00000
0,25	348,190	3,86E+33	0,02356	0,01657	0,02945
0,3	320,438	2,94E+30	0,01702	0,04337	0,02775
0,35	328,345	8,75E+30	0,02550	0,00000	0,00000
0,4	336,858	2,91E+31	0,00000	0,00000	0,00000
0,45	388,746	1,23E+36	0,00000	0,00000	0,00000
0,5	309,730	2,61E+28	0,00000	0,00000	0,00000
0,55	405,150	1,23E+37	0,05731	0,07801	0,07634
0,6	364,993	1,25E+33	0,01883	0,00000	0,00000
0,65	368,876	1,88E+33	0,00000	0,00000	0,00000
0,7	426,234	1,66E+38	0,00000	0,00000	0,00000
0,75	431,555	3,17E+38	0,00000	0,00000	0,00000
0,8	440,742	9,75E+38	0,00000	0,00000	0,00000
0,85	530,250	4,58E+46	0,00000	0,00000	0,00000
0,9	1100,981	2,3824E+96	0,23710	0,24032	0,24845
0,95	-	-	0,00000	0,00000	0,00000

$$\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.74 y III.75: PSdC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

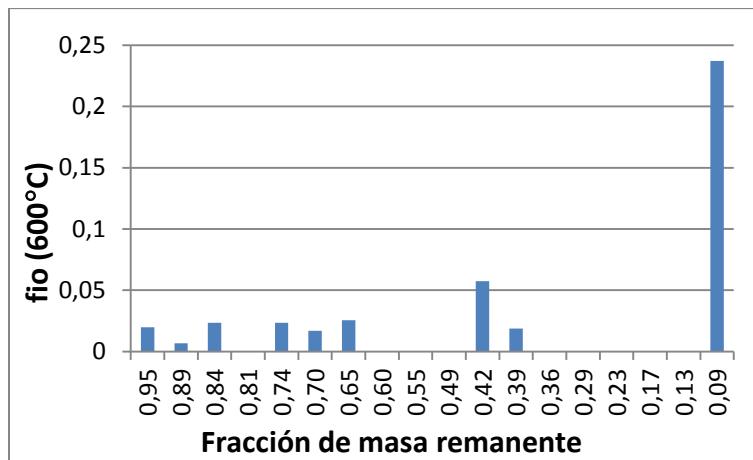
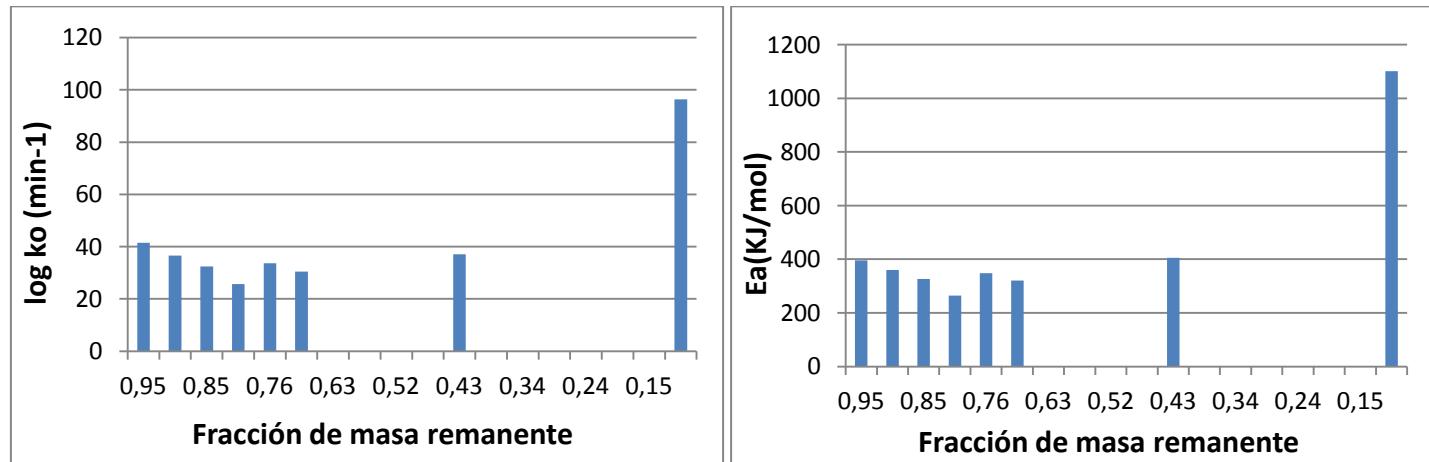


Figura III.76: PSdC ($\beta = 5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$$\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.77 y III.78: PSdC ($\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

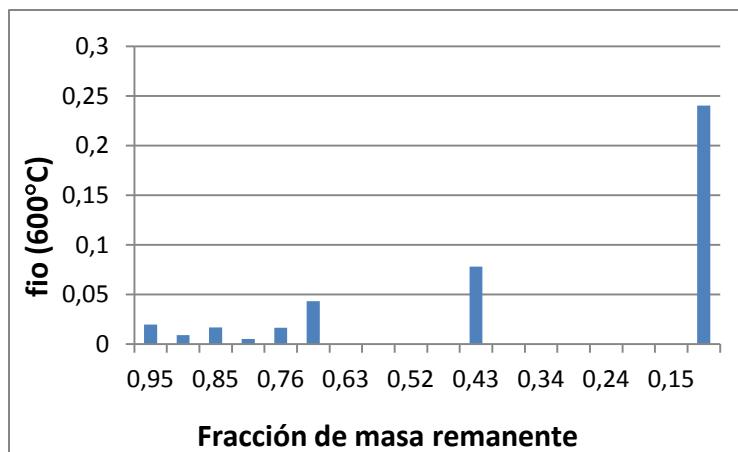
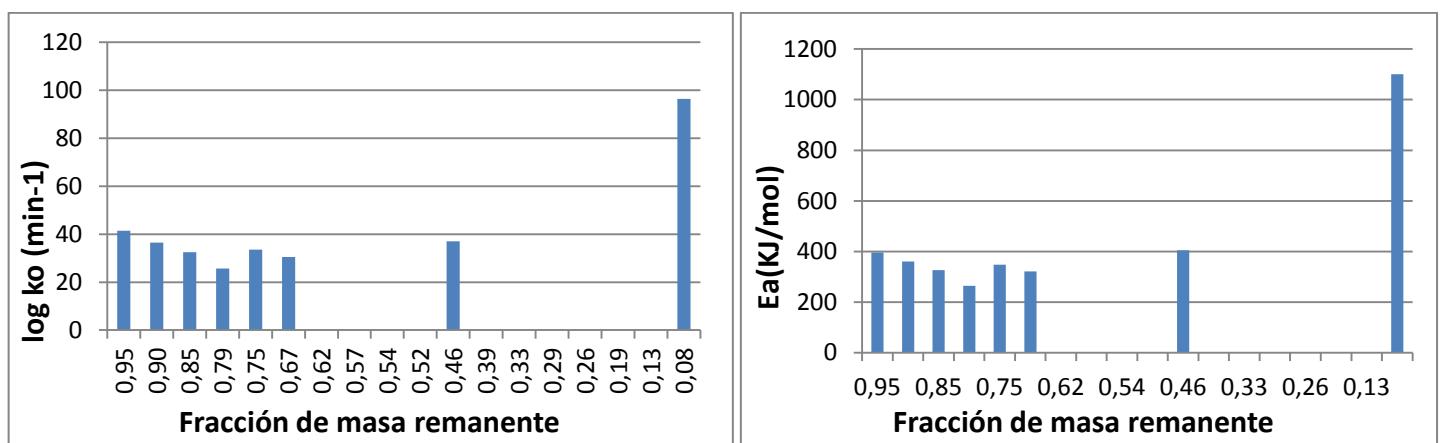


Figura III.79: PSdC ($\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$$



Figuras III.80 y III.81: PSdC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$). $\log k_0$ y E_a vs. Fracción de masa remanente

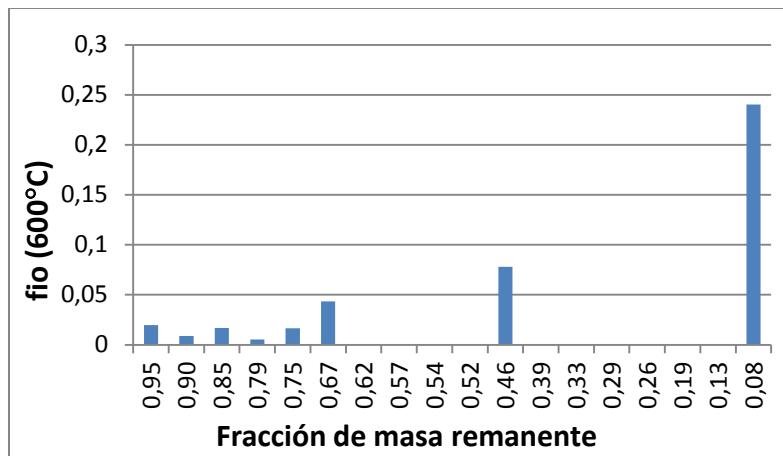


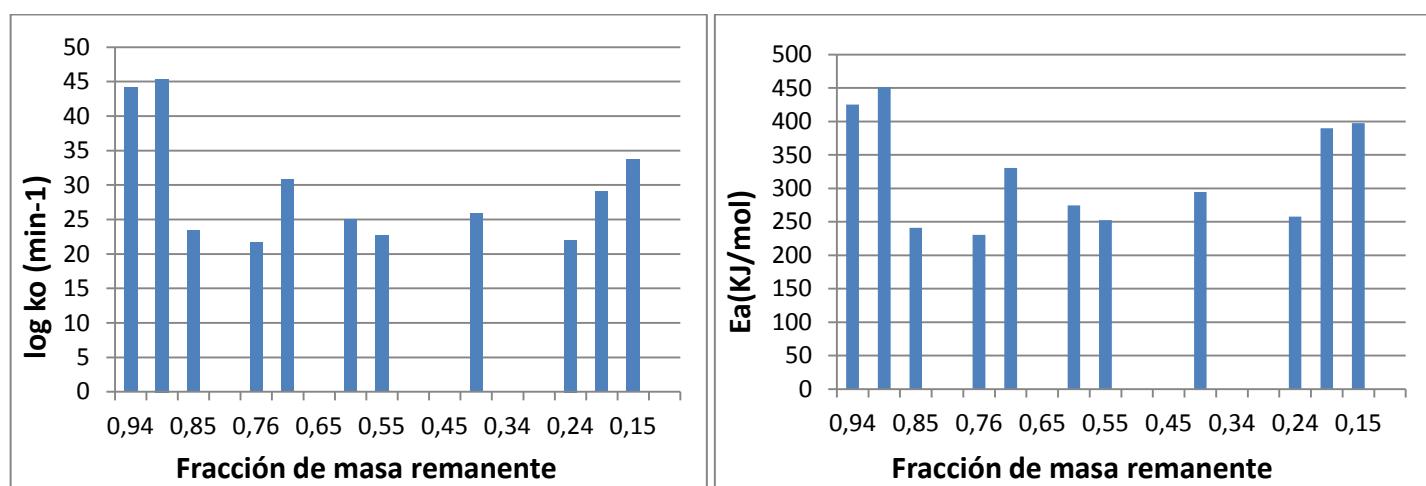
Figura III.82: PSdC ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

Purín PDV

Tabla III.23: PDV. Valores de f_{i0} para $\beta = 5, 10$ y 15 °C/min

Conversión	E_a (kJ/mol)	k_0 (min ⁻¹)	f_{i0} (beta 5)	f_{i0} (beta 10)	f_{i0} (beta 15)
0,05	425,427	1,1861E+44	0,02113	0,01735	0,02112
0,1	451,392	2,59E+45	0,00054	0,00831	0,00278
0,15	240,990	2,37E+23	0,02473	0,02958	0,02743
0,2	309,630	5,06E+29	0,00000	0,00000	0,00000
0,25	230,547	4,54E+21	0,02424	0,00000	0,02321
0,3	330,440	7,52E+30	0,01135	0,03186	0,00000
0,35	243,625	1,93E+22	0,00000	0,00000	0,03698
0,4	274,412	9,86E+24	0,03472	0,03659	0,00000
0,45	252,554	5,07E+22	0,00267	0,00000	0,00000
0,5	311,301	7,97E+27	0,00000	0,00000	0,00339
0,55	242,378	2,25E+21	0,00000	0,00000	0,05425
0,6	294,482	8,31E+25	0,07607	0,06451	0,00000
0,65	250,941	5,50E+21	0,00000	0,00000	0,01824
0,7	331,346	6,45E+28	0,00000	0,03384	0,00000
0,75	257,909	1,13E+22	0,00123	0,00000	0,05096
0,8	389,843	1,17E+29	0,13618	0,13308	0,14171
0,85	397,709	5,69E+33	0,03890	0,00000	0,00000
0,9	644,160	2,2049E+54	0,00000	0,02232	0,00000
0,95	-	-	0,00000	0,00000	0,00000

$\beta = 5$ °C/min



Figuras III.83 y III.84: PDV ($\beta = 5$ °C/min). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

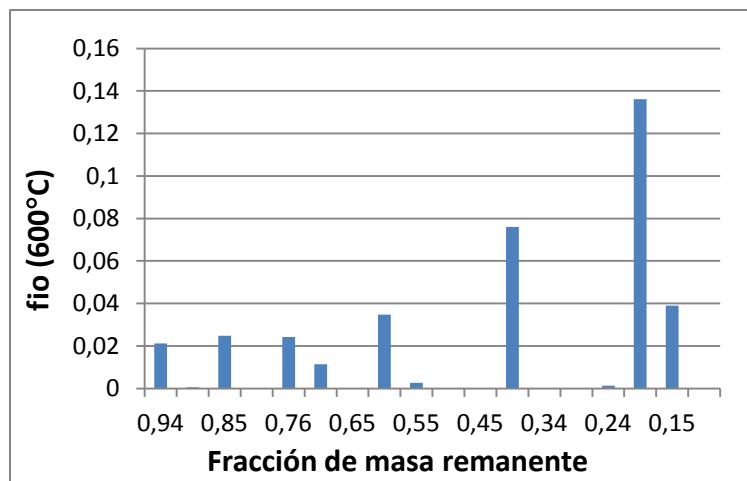
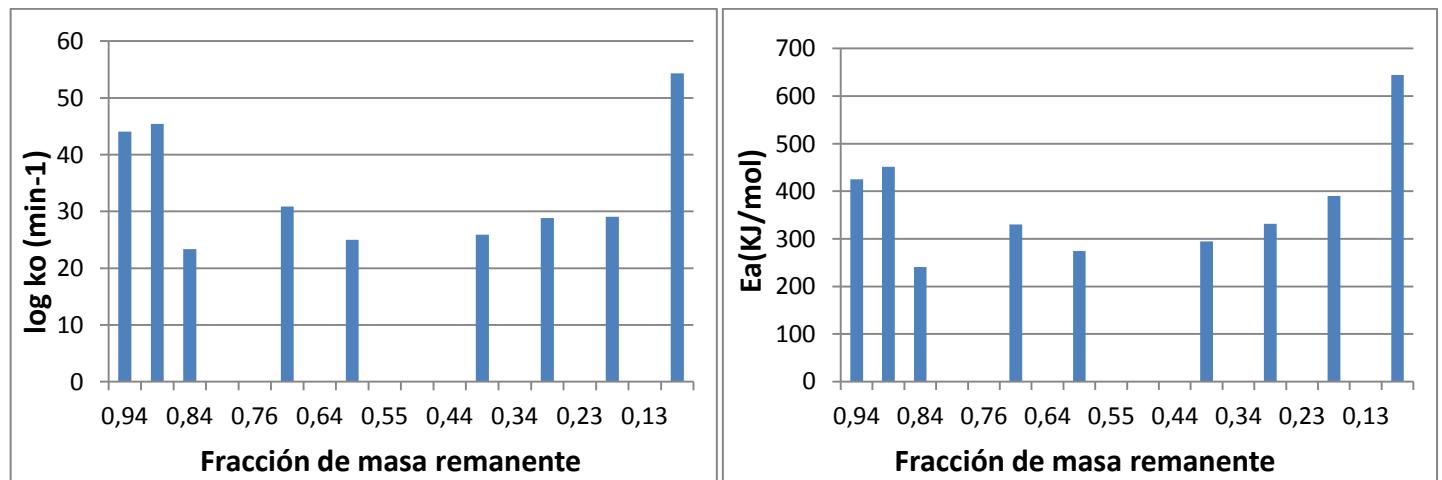


Figura III.85: PDV ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



Figuras III.86 y III.87: PDV ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). $\log k_0$ y E_a vs. Fracción de masa remanente

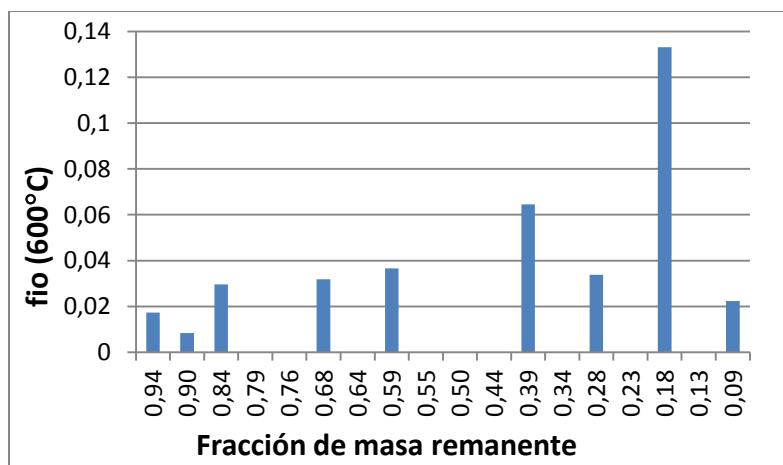
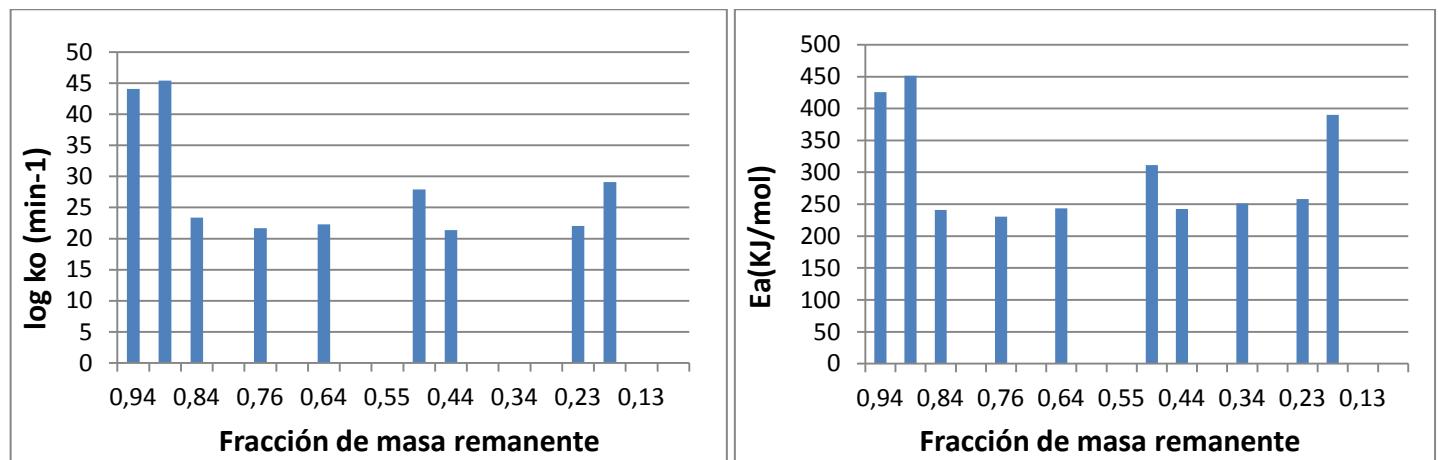


Figura III.88: PDV ($\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

$$\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$$



Figuras III.89 y III.90: PDV ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). Log k_0 y E_a vs. Fracción de masa remanente

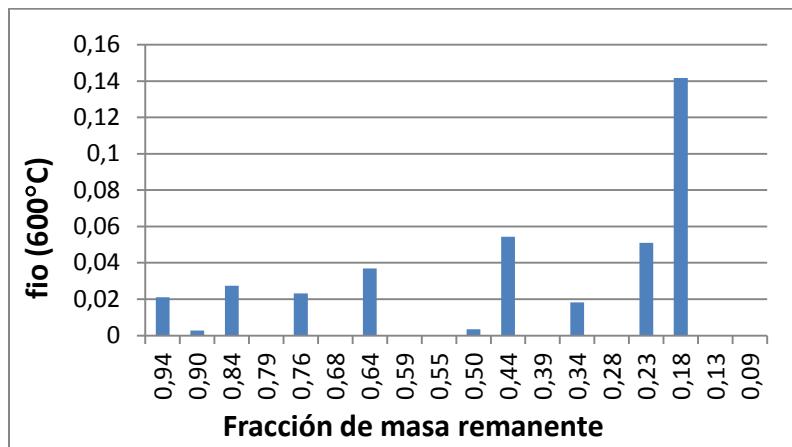


Figura III.91: PDV ($\beta = 15 \text{ } ^\circ\text{C/min}$). f_{i0} vs. Fracción de masa remanente

Como ya se comentó en el apartado 4.3.4 de la memoria, las siguientes gráficas muestran la comparación de las curvas experimentales con las simuladas con *Matlab* simuladas para $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$, y sirven para dar como válidos los resultados obtenidos excepto en el tramo final (que corresponde a la zona de descomposición de la lignina) debido a que la ecuación DAEM no arrojó buenos valores de E_a y k_0 .

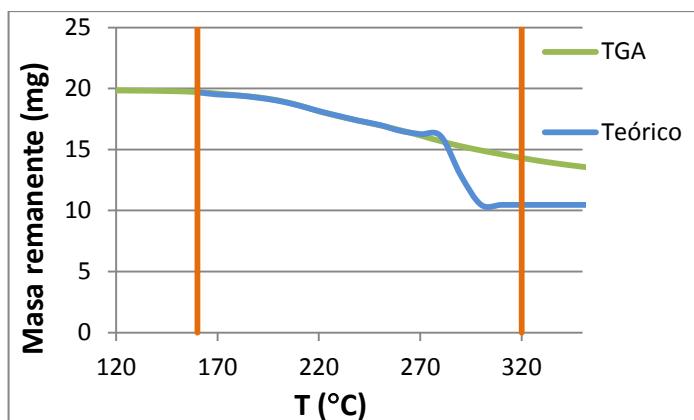


Figura III.92: PDC. Masa remanente vs. T(°C)

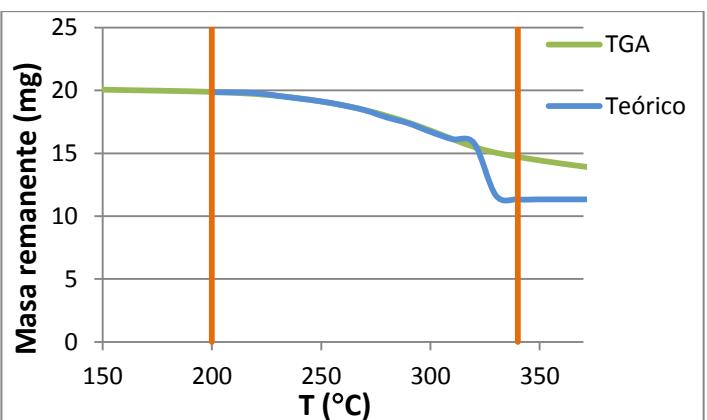


Figura III.93: PSdC. Masa remanente vs. T(°C)

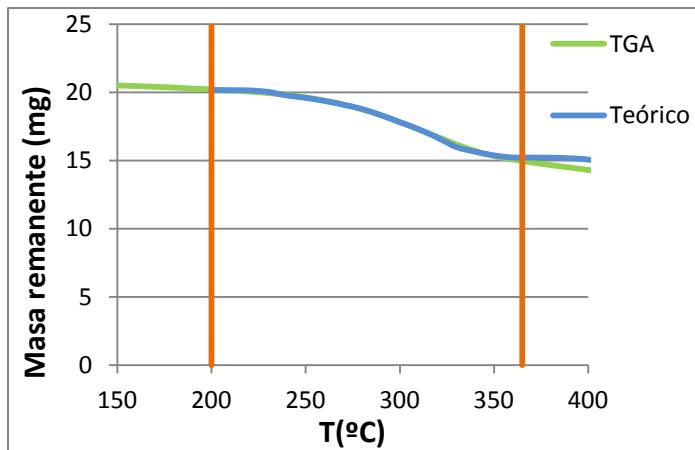


Figura III.94: PDV. Masa remanente vs. T(°C)

De acuerdo a los resultados obtenidos, cada purín se caracteriza por un número distinto de fracciones dependiendo de la velocidad de calentamiento a la que se haya sometido (véase Tabla 15 de la memoria).

También se observa que las reacciones quedan agrupadas por zonas, lo que indica que el proceso de pirólisis ocurre en 3-4 grupos de reacciones (dependiendo del purín y de la velocidad de calentamiento). Esto se puede explicar atendiendo a los constituyentes de los purines animales (Xu y cols., 2013).

Por otro lado, como explica Tu y cols. (2008), los constituyentes de los purines animales se pueden dividir en compuestos solubles en detergentes neutros (proteínas, lípidos, azúcares,...), hemicelulosa, celulosa y lignina. Estos cuatro grupos serían los componentes primarios que se descomponen en diferentes etapas. Sin embargo, es muy difícil poder caracterizar correctamente esos componentes sin realizar previamente un análisis químico más exhaustivo del material ya que las zonas de descomposición de la hemicelulosa y de la descomposición de los compuestos solubles en detergentes neutros quedan solapadas.

Falta mencionar que otra de las características de este modelo es que una vez calculados los valores de f_{i0} a una velocidad de calentamiento, se puede predecir el proceso de descomposición a cualquier valor de β .

En las siguientes figuras se muestran las curvas de masa remanente frente a la temperatura para el purín PDV a $\beta = 5, 10$ y $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ calculadas a partir de los valores de f_{i0} a $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

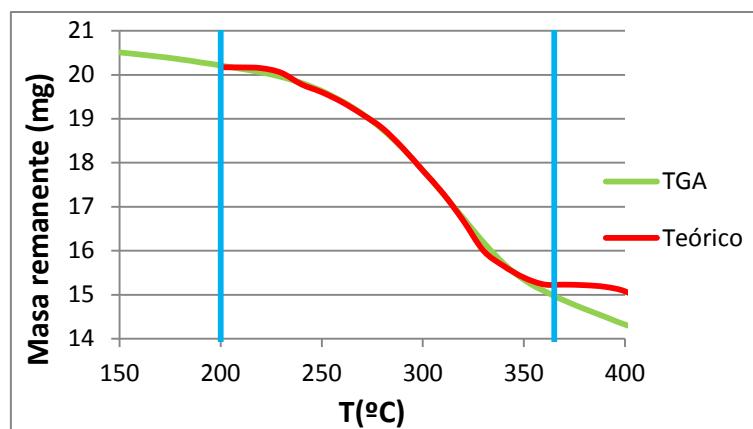


Figura III.95: PDV. Masa remanente vs. $T(^{\circ}\text{C})$ $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

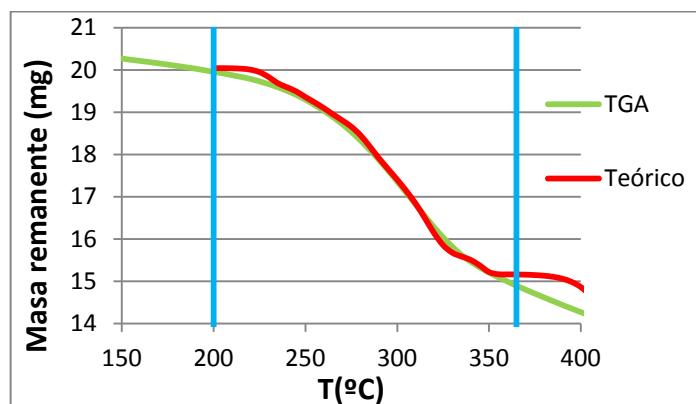


Figura III.96: PDV. Masa remanente vs. $T(^{\circ}\text{C})$ $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

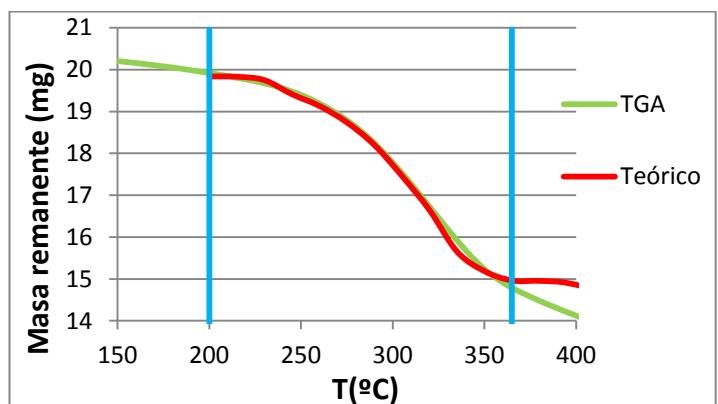


Figura III.97: PDV. Masa remanente vs. $T(^{\circ}\text{C})$ $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Como se puede ver, se logra simular con bastante precisión la curva de descomposición del purín para las otras dos velocidades ($\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $\beta = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$) partiendo de los datos de f_{i0} a $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.