

TRABAJO FIN DE MÁSTER

# **ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

---

**Ana Montero Sánchez-Porro**

Director: Silvia Román Suero

Ponente: Francisco Javier Royo Herrero

**Septiembre 2011**

**Máster Oficial en Energías Renovables y Eficiencia Energética**  
P.O.P. Ingeniería Eléctrica y Energética  
Curso Académico 2010-2011

# **ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS**

## **RESUMEN**

El trabajo que se presenta se ha centrado en el estudio de la descomposición térmica del residuo de aceituna, desde el punto de vista cinético y de formación de contaminantes, con el objetivo de aportar un mayor conocimiento del comportamiento de estos residuos en instalaciones de combustión y en procesos de valorización energética.

El residuo de aceituna empleado se ha caracterizado en términos de sus análisis inmediato, elemental y lignocelulósico, poder calorífico y composición de cenizas.

Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica sobre el estado actual del conocimiento con respecto a los modelos cinéticos referentes a la descomposición térmica del residuo de aceituna, así como de los contaminantes formados en procesos de degradación térmica de pirólisis y combustión.

Mediante análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo el estudio de la degradación térmica, en atmósferas inerte (con nitrógeno) y oxidante (con aire), estudiando la influencia sobre el proceso de diferentes variables (masa inicial, tamaño de partícula, caudal de agente y velocidad de calentamiento). Además, se emplearon varios métodos isoconversionales (Friedman, Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose) al objeto de conocer la cinética del proceso y la evolución de la energía de activación con la conversión.

Asimismo, mediante el uso acoplado de la técnica de espectrometría de masas fue posible medir en tiempo real las emisiones generadas en el transcurso de estos procesos, proporcionando así una mejor comprensión de los mismos. Se monitorizaron las emisiones de las señales:  $\text{CH}_4$  ( $m/z=15$ ),  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z=17$ ),  $\text{CO}_2$  ( $m/z=44$ ),  $\text{SO}_2$  ( $m/z=62$ ) y  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $m/z=78$ ).

El uso complementario de ambas técnicas permitió conocer los mecanismos de degradación térmica implicados en los procesos.



## ÍNDICE

RESUMEN

ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. El sistema energético actual. ....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Energías renovables. ....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Biomasa: fuente de energía alternativa y renovable. ....</b>	<b>3</b>
<b>1.4. Procesos termoquímicos de conversión de biomasa. ....</b>	<b>3</b>
<b>1.5. Análisis termogravimétrico como herramienta para conocer los procesos     termoquímicos de descomposición de biomasa. Modelos cinéticos.....</b>	<b>4</b>
<b>1.6. Uso acoplado de las técnicas TGA-MS para el estudio de descomposición térmica     de la biomasa. ....</b>	<b>6</b>
<b>1.7. Objeto y alcance. ....</b>	<b>7</b>
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Residuo de aceituna.....</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Análisis termogravimétrico y de emisiones.....</b>	<b>9</b>
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1. Estudio de descomposición térmica. Pirólisis y combustión.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1.1. Efecto de la masa inicial de muestra.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1.2. Efecto del tamaño de partícula.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1.3. Efecto del caudal de agente.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1.4. Efecto de la velocidad de calentamiento.....</b>	<b>13</b>
<b>3.1.5. Proceso de degradación térmica. ....</b>	<b>14</b>
<b>3.1.6. Efecto de la atmósfera de reacción. ....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.7. Análisis cinético isoconversional. ....</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Análisis de emisiones.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.1. Emisiones de metano.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2. Emisiones de agua ....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.3. Emisiones de dióxido de carbono.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2.4. Emisiones de dióxido de azufre. ....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.5. Emisiones de benceno.....</b>	<b>22</b>
<b>4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>23</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>25</b>

ANEXOS.....	29
ANEXO I. RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO. ....	30
AI.I.I. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de pirolisis.....	30
AI.I.II. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de combustión.....	32
AI.II.I. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de pirolisis. ....	36
AI.II.II. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de combustión. ....	38
AI.III.I. Efecto del caudal de agente en el proceso de pirolisis.....	42
AI.III.II. Efecto del caudal de agente en el proceso de combustión.....	44
AI.IV.I. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de pirolisis.....	48
AI.IV.II. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de combustión.....	50
ANEXO II. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO. ....	54
AII.I.I. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de pirolisis. ....	54
AII.I.II. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de combustión. ....	55
AII.II.I. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de pirolisis. ....	56
AII.II.II. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de combustión.....	57
AII.III.I. Efecto del caudal de agente en el proceso de pirolisis. ....	58
AII.III.II. Efecto del caudal de agente en el proceso de combustión. ....	59
AII.IV.I. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de pirolisis. ....	60
AII.IV.II. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de combustión. ....	61
ANEXO III. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN PARA DIFERENTES TASAS DE CALENTAMIENTO: REPRESENTACIÓN GRÁFICA. ....	62
ANEXO IV. ANÁLISIS ISOCONVERSIONAL. ....	65
AIV.I. Representación del grado de conversión del residuo de aceituna frente a la temperatura.....	65
AIV.II. Valores de temperatura para diferentes grados de conversión, $\alpha$ , y distintas velocidades de calentamiento, $\beta$ .....	66
AIV.III. Método Friedman: resultados y gráficos.....	67
AIV.IV. Método Flynn-Wall-Ozawa: resultados y gráficos. ....	73
AIV.V. Método Kissinger-Akahira-Sunose: resultados y gráficos. ....	77
ANEXO V. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS EMISIONES ASOCIADAS A LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. ....	81
AV.I. Efecto de la masa inicial de muestra en los procesos de pirolisis y combustión.....	81
AV.II. Efecto del tamaño de partícula en los procesos de pirolisis y combustión. ....	83
AV.III. Efecto del caudal de agente en los procesos de pirolisis y combustión.....	85
AV.IV. Efecto de la rampa de calentamiento en los procesos de pirolisis y combustión. ..	87

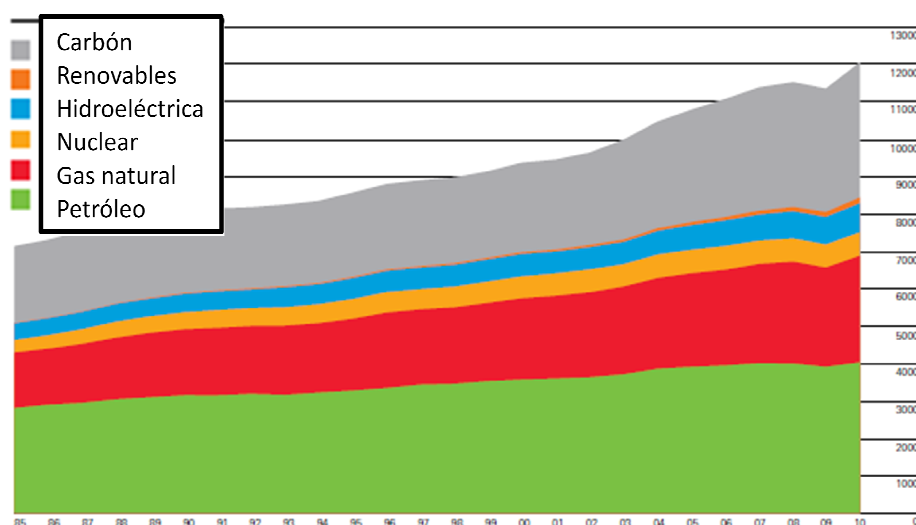


## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1.El sistema energético actual.

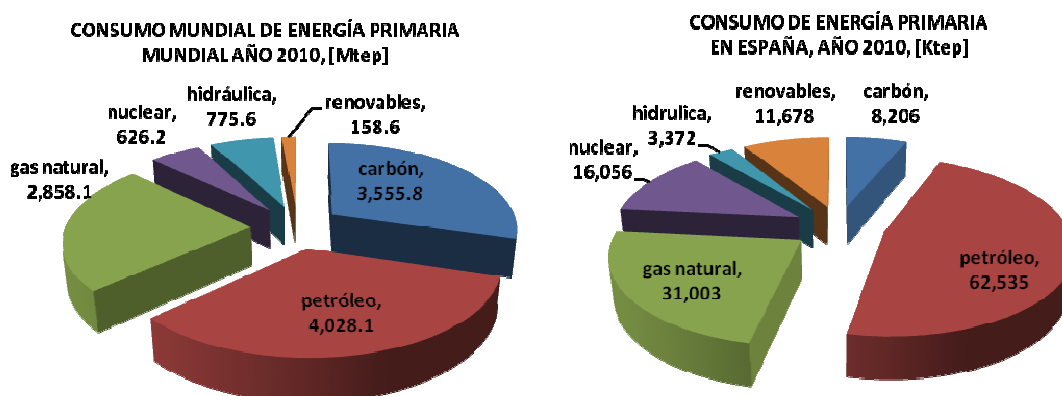
El elevado nivel de vida del que disfrutamos en los países desarrollados necesita del consumo de grandes cantidades de energía para sostenerse. La climatización de nuestras viviendas, la iluminación, los electrodomésticos, los vehículos, el funcionamiento de la industria, la agricultura y los servicios públicos esenciales, como la educación o la sanidad, requieren de enormes aportes energéticos.

En la Figura 1 se muestra el creciente consumo de energía primaria a nivel mundial por fuentes de energía durante los últimos 25 años. En la Figura 2 se representa el consumo de energía primaria mundial (a) y en España (b), para el año 2010.



**Figura 1.** Evolución del consumo mundial de energía primaria [Mtep].

*Fuente: BP Statistical Review of World Energy, June 2011.*

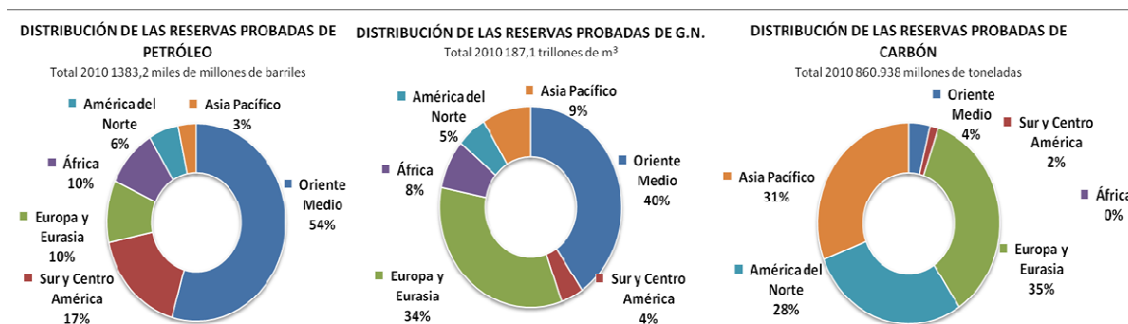


**Figura 2.** Consumo mundial de energía primaria (a) mundial [Mtep], (b) en España [ktep], año 2010.

*Fuente: BP Statistical Review of World Energy, June 2011.*

Como se observa en las Figuras anteriores, alrededor del 85% de los recursos energéticos que se utilizan son de origen fósil: petróleo, carbón, gas natural.

El creciente consumo de energía y combustibles fósiles implica una evolución de sus emisiones en el mismo sentido. En el año 2010 las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas al consumo energético alcanzaron los 33.158,5MtCO<sub>2</sub> en el mundo [1]. Por otro lado, la concentración de los yacimientos en pocos países (Figura 3) provoca una elevada inestabilidad geopolítica y el uso de sus recursos como elemento de influencia política.



**Figura 3.** Distribución de las reservas probadas de petróleo, gas natural y carbón.  
 Fuente: BP Statistical Review of World Energy, June 2011.

El actual sistema energético excluye a la mayor parte de la población del mundo: el 20% más rico, consume el 80% de los recursos energéticos del mundo. Este modelo energético es insolidario e imposible de extender al conjunto del planeta, sencillamente debido al carácter insuficiente de los recursos [2].

En España, el tipo de fuentes de energía consumidas y su localización obliga a que el 85% de la energía primaria sea importada de otros países: Arabia Saudí, Iraq, Venezuela, Rusia, Argelia...Esta dependencia energética hace frágil a nuestro modelo socioeconómico en términos de coste e inestabilidad del suministro.

En suma, la elevada dependencia energética, el crecimiento de la demanda, el agotamiento de los recursos fósiles y la protección del medio ambiente hacen necesario disponer de alternativas energéticas y han motivado las labores de investigación y desarrollo de procesos de producción y transformación de nuevas fuentes energéticas.

## 1.2. Energías renovables.

Como ha sido indicado, debido a los problemas asociados a la explotación de los combustibles fósiles, la transición del esquema energético actual hacia uno con una contribución creciente de energías renovables supone hoy una realidad imperativa.

En esta línea, la Agencia Internacional de la Energía (I.E.A.) ha puesto de manifiesto recientemente el claro compromiso con la modificación de este escenario energético mediante la desviación de los subsidios tradicionalmente derivados a los combustibles fósiles hacia la explotación de energías limpias, proporcionando más incentivos al sector de inversión privado [3].

Las energías renovables, por su carácter autóctono, contribuyen a disminuir la dependencia de nuestro país de los suministros externos, aminoran el riesgo de un



abastecimiento poco diversificado, favorecen el desarrollo tecnológico y la creación de empleo y tienen un menor impacto medioambiental [4].

La utilización de tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa se presentan como alternativas en el mediano y largo plazo para el reemplazo de los combustibles fósiles.

### **1.3.Biomasa: fuente de energía alternativa y renovable.**

En esta transición hacia tecnologías energéticas más limpias, la biomasa destaca como una de las fuentes renovables más importantes. Además de conllevar un balance neto de CO<sub>2</sub> prácticamente nulo, permite reducir el impacto medioambiental de los residuos agroindustriales y puede ser un factor clave en el desarrollo de áreas rurales.

La energía procedente del Sol se almacena en la biomasa a través del proceso de fotosíntesis, fijando el CO<sub>2</sub> atmosférico y sintetizándolo en carbohidratos [5].

Las estimaciones indican que la bioenergía sostenible puede contribuir al suministro mundial de energía primaria entre el 25% y el 33% para el futuro 2050 [6], pero para aprovechar todo el potencial de esta fuente de energía se necesitan nuevos enfoques y modernas tecnologías [7], ya que la baja densidad física y energética de gran parte de la biomasa y su contenido en humedad determinan que en la mayoría de los casos no sea adecuada como combustible y se hace, pues, necesaria su transformación [8].

Al hablar de biomasa en la UE es común referirse a la biomasa de madera, típica de los países del norte de Europa, pero el área Mediterránea tiene un gran potencial energético a partir de la biomasa residual procedente del sector del aceite de oliva [9]. En 2010 la producción de aceite de oliva en la UE fue de 2,2 millones de toneladas, de las cuales más del 60% se produjeron en España [10], que suponen alrededor de 4 millones de toneladas anuales de orujillo en nuestro país.

### **1.4.Procesos termoquímicos de conversión de biomasa.**

Los procesos de transformación de la biomasa se agrupan en tres grandes grupos: los bioquímicos, los termoquímicos, y los físico-químicos.

La conversión termoquímica es la más apropiada para materiales como la madera y gran parte de los residuos agrícolas por tratarse de biomasa seca, (contenido en humedad <10%), y rica en lignina (sustancia menos apropiada para la conversión bioquímica ya que difícilmente se descompone por la acción enzimática) [7].

Fundamentalmente se distinguen tres tipos de procesos termoquímicos: pirólisis, gasificación y combustión. El término pirólisis se refiere a la degradación térmica incompleta que conduce a la producción de carbón, líquidos condensables y alquitranes y gases. En su sentido más estricto, la pirólisis debe realizarse en ausencia total de oxígeno, sin embargo, actualmente se utiliza este término en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos provocados por la acción del calor [11].

En el proceso de gasificación, un sustrato carbonoso (residuo orgánico) es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, vapor de agua, ect.) de modo que se obtienen diferentes mezclas de gases que a su vez pueden tener diferentes utilidades [12].

Finalmente, en la combustión se hace reaccionar un material con oxígeno a altas temperaturas y la energía química del combustible es liberada en forma de calor [13].

En el proceso de conversión termoquímica de la biomasa es necesario conocer el mecanismo mediante el cual ocurre la degradación térmica de las diferentes fracciones que almacenan la energía química. La determinación de los parámetros cinéticos proporciona información acerca de los procesos que tienen lugar así como de la estructura y composición de los materiales [5]. Además, el análisis de los productos volátiles de la degradación térmica permite identificar las especies gaseosas emitidas por el material, y así estudiar los procesos a través de los cuales se produce tal descomposición.

### **1.5. Análisis termogravimétrico como herramienta para conocer los procesos termoquímicos de descomposición de biomasa. Modelos cinéticos.**

Durante la pirolisis y la combustión se presentan reacciones primarias de pirolisis, por lo que el estudio cinético de éstas resulta interesante. En esta tarea, el análisis termogravimétrico supone una herramienta muy potente y es una de las más utilizadas. Consiste en medir la masa o el cambio de masa que experimenta una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperaturas controlado.

La determinación de la cinética de descomposición de los materiales lignocelulósicos implica el conocimiento de los mecanismos de reacción. Sin embargo, el número de reacciones que ocurren simultáneamente en el proceso de pirolisis más simple es tan grande que impide desarrollar un modelo cinético que tenga en cuenta todas esas reacciones. Así, la pirolisis se estudia normalmente con modelos hipotéticos [5], en los que se considera que el comportamiento global de la pirolisis es la combinación del comportamiento de cada componente individual [5, 14].

En el análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG) de la pirolisis de materiales lignocelulósicos aparecen normalmente dos o tres picos, que pueden ser asignados a la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, indicando por tanto, que aunque existan interacciones entre las fracciones y solapamientos en su descomposición, su identidad se mantiene [5].

El estudio cinético trata de desvelar el modo en que transcurre la descomposición térmica (si existen uno o varios procesos y en qué rango de conversiones ocurren), a través de las constantes cinéticas características proporcionadas por los modelos cinéticos. Esto es fundamental a la hora de diseñar, construir y operar un reactor a gran

escala para la pirólisis del material sujeto a estudio, para el aprovechamiento de los productos químicos que se puedan generar o para el aprovechamiento energético, o simplemente, para deshacerse de determinados materiales de una forma limpia.

El análisis cinético de la descomposición térmica de la biomasa se basa generalmente en la ecuación de velocidad de procesos de descomposición de sólidos [15],

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

Donde  $t$  denota tiempo,  $\alpha$  indica la fracción de muestra que ha reaccionado o el grado de conversión,  $da/dt$  es la velocidad del proceso,  $A$  y  $E_a$  son el factor pre-exponencial y la energía de activación, respectivamente, de la ecuación de Arrhenius y  $f(\alpha)$  es una función de conversión que representa el modelo de reacción utilizado y que depende del mecanismo controlante. En este estudio el grado de conversión,  $\alpha$ , se ha definido como

$$\alpha = \frac{w_0 - w}{w_0 - w_f} \quad (2)$$

donde  $w_0$ ,  $w_f$  y  $w$  son las masas de muestra al inicio, final y tiempo  $t$ , respectivamente.

Los términos desconocidos de la ecuación (1) son los parámetros de la cinética formal ( $A$ ,  $E_a$  y  $f(\alpha)$ ) que se utilizan para caracterizar las reacciones de pirólisis de biomasa [16].

Para las reacciones no-isotérmicas, donde la velocidad de calentamiento,  $\beta = dT/dt$ , es constante, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Las técnicas desarrolladas para la evaluación de los parámetros cinéticos de análisis termogravimétricos no-isotermos se pueden dividir en “modelos de ajuste” y en “modelos libres”. Con los “modelos libres” no es necesario asumir una cinética de reacción y los parámetros cinéticos se obtienen en función de la conversión o de la temperatura. Dentro de este tipo de modelos son los métodos isoconversionales los que asumen un grado de conversión constante y por tanto que la velocidad de reacción depende exclusivamente de la temperatura. Así, permiten estimar la energía de activación,  $E_a$ , en función de la conversión,  $\alpha$ , independientemente del modelo de reacción,  $f(\alpha)$ .

El tratamiento de datos TGA en los métodos isoconversionales puede ser diferencial o integral. En este trabajo se aplicarán un método diferencial (Friedman) y dos integrales (Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose).

**El método Friedman** es una técnica isoconversional diferencial, que implica tomar logaritmos naturales a cada lado de la ecuación (3), [17]

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

Se asume que la función de conversión  $f(\alpha)$  permanece constante, lo que implica que la degradación de la biomasa es independiente de la temperatura y que depende exclusivamente de la velocidad de pérdida de masa. Una representación de  $\ln(d\alpha/dt)$  versus  $1/T$  para el mismo grado de conversión de datos tomados a varias velocidades de calentamiento dará como resultado una serie de líneas con pendientes igual a  $-E_a/R$  para cada valor de conversión,  $\alpha$ , en diferentes ratios de calentamiento,  $\beta$ .

**El método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)** es una técnica isoconversional integral donde reagrupando los términos de la ecuación (4), integrando éstos respecto a las variables  $\alpha$  y  $T$  y usando la aproximación de Doyle se obtiene:

$$\log \beta \cong \log \left( A \frac{E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

De este modo, en el método FWO, la representación de  $\log \beta$  frente a  $1/T$  para diferentes velocidades de calentamiento permite obtener líneas paralelas para un grado de conversión fijo. La pendiente ( $-0,4567E_a/R$ ) de esas líneas es proporcional a la energía de activación aparente. Si las  $E_a$  obtenidas son iguales para varios valores de  $\alpha$ , puede asumirse con certeza la existencia de una sola etapa de reacción. Por el contrario, un cambio en las  $E_a$  con el incremento del grado de conversión es indicativo de un complejo mecanismo de reacción [18].

Otro método isoconversional integral ampliamente utilizado es el **método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)**, basado en la siguiente ecuación obtenida a partir de la aproximación de Coats- Redfern [19, 20]

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[ \left( \frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Asumiendo que  $\alpha$  tiene un valor fijo, la energía de activación se puede determinar con la pendiente de la línea recta obtenida al representar  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $1/T$ .

### 1.6. Uso acoplado de las técnicas TGA-MS para el estudio de descomposición térmica de la biomasa.

La tecnología de análisis termogravimétrico acoplada a la espectrometría de masas, (TA-MS), es capaz de proporcionar en tiempo real la distribución de productos generados en el proceso, enriqueciendo significativamente la información del mecanismo de descomposición correspondiente.

En la bibliografía se encuentran diversos estudios sobre el empleo de TA-MS para investigar los productos volátiles de la biomasa y materiales relacionados [21]. Sin embargo, la existencia de trabajos que estudien la cinética de descomposición de materiales biomásicos junto con las emisiones de los productos específicos generados, y su modificación con la variación de parámetros experimentales es escasa.

### 1.7. Objeto y alcance.

Teniendo en cuenta los antecedentes detallados, este estudio pretende investigar el proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte (pirolisis) y en atmósfera oxidante (combustión) del residuo de aceituna generado en las almazaras. Mediante el análisis acoplado de termogravimetría y espectroscopía de masas (TG-MS) se ha analizado, por un lado, la cinética del proceso en diferentes condiciones experimentales (masa inicial, tamaño de partícula, caudal de agente y rampa de calentamiento), y por otro, las diferentes emisiones asociadas al procesos (agua, metano, dióxido de carbono, dióxido de azufre, y benceno). Con este marco, el desarrollo de la memoria que se presenta se ha esquematizado del siguiente modo:

- En primer lugar, dentro del apartado de materiales y métodos, se presenta el material empleado, orujillo de aceituna, mostrando sus análisis inmediato, elemental y lignocelulósico, poder calorífico y composición en cenizas. En esta misma sección se describen las técnicas y procedimientos empleados para tal caracterización así como los equipos utilizados para realizar los ensayos de pirolisis y combustión (termobalanza y espectrómetro de masas).
- A continuación se procede a la discusión de los resultados obtenidos en los ensayos de degradación térmica, en el siguiente orden:
- Se realiza en primer lugar el estudio de la influencia de las variables (masa inicial, tamaño de partícula, flujo de agente y velocidad de calentamiento) para cada proceso.
- A partir de los datos experimentales obtenidos para diferentes velocidades de calentamiento se procede a la realización del análisis cinético, aplicando un modelo diferencial (Friedman) y dos modelos integrales (Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose). Se determinan así los valores de parámetros cinéticos característicos como la energía de activación.
- Se realiza el estudio de las emisiones generadas durante los procesos de pirolisis y combustión, para las diferentes condiciones consideradas, analizando específicamente las señales de intensidad iónica asociadas al metano, agua, dióxido de carbono, dióxido de azufre y benceno.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Residuo de aceituna.

El residuo de aceituna utilizado en este estudio se ha obtenido de la “Finca la Orden”, propiedad de la Junta de Extremadura.

Se trata de orujillo de aceituna, un subproducto generado en el proceso de obtención del aceite de oliva en las almazaras que siguen un proceso de molturación tradicional o sistema continuo tres fases, mezcla de pulpa, hueso de aceituna y pieles con una humedad que ronda al 10% y que tiene buenas propiedades como combustible [8].

Previo al análisis termogravimétrico, el material fue sometido a un proceso de triturado, molido (molino de bolas Retsh AS200) y tamizado (tamizadora CISA 200/50) hasta los tamaños de partícula definidos.

El análisis inmediato se llevó a cabo siguiendo las especificaciones técnicas CEN/TS 1474-2, CEN/TS 15148 and CEN/TS 14775 para humedad, volátiles y cenizas, respectivamente [22]. El análisis elemental se realizó en un analizador elemental (Eurovector EA 3000), de acuerdo a las normas CEN/TS 15104 (para determinar el contenido en C, H y N) y CEN/TS 15289 (para el S) [22]. El contenido de cloro se determinó según la norma UNE-CEN/TS 15105 EX [23]. Respecto al análisis lignocelulósico, éste fue determinado por el método Van Soest [24].

El poder calorífico superior (HHV) se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 164001 EX [25] utilizando una bomba calorimétrica (Parr 1351).

Por último, la composición de las cenizas fue determinada por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X con un espectrómetro (Physical Electronics, model 5700C) utilizando una fuente de radiación de 1.253,6 eV.

La Tabla 1 muestra los resultados de todos estos análisis para el residuo de aceituna.

Análisis inmediato		Análisis elemental		Análisis lignocelulósico (%)				
Carbono fijo [%db*]	12,36	C [%db]	55,41	Celulosa	69,8			
Volátiles [%db]	79,10	H [%db]	5,16	Hemicelulosa	12,,6			
Cenizas [%db]	2,32	N [%db]	0,33	Lignina	17,6			
Humedad [%wb**]	6,22	S [%db]	0,03	Ratio molar H/C: 1,11 Ratio molar O/C: 0,53 Fórmula empírica: CH <sub>1,11</sub> O <sub>0,53</sub> N <sub>0,0046</sub> S <sub>0,0002</sub>				
HHV <sub>db</sub> [kcal kg <sup>-1</sup> ]	5.263	O [%db]	39,02					
		Cl [%db]	0,05					
Composición mineral de cenizas								
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	[%]	0.97	4.68	2.51	22.28	4.01	43.98	0.71

**Tabla 1.** Resultado de los análisis inmediato, elemental, lignocelulósico, de cenizas y poder calorífico superior del residuo de aceituna. (\*dry basis; \*\*wet basis).

Como puede observarse, este material presenta una pequeña cantidad de N, Cl y S, lo cual es ventajoso ya que minimiza los problemas de corrosión asociados a la formación de ácidos y previene la lluvia ácida. Por otra parte, su bajo contenido en cenizas y alta proporción de volátiles, típica de materiales lignocelulósicos, lo hace interesante para los procesos de degradación térmica. La composición lignocelulósica es típica de materiales biomásicos, aunque cabe destacar su alto contenido en celulosa. El poder calorífico superior es elevado. En las cenizas los metales mayoritarios son el potasio y el silicio.

## 2.2. Análisis termogravimétrico y de emisiones.

Las experiencias TA-MS se han realizado en una termobalanza (TA Instruments Q600) acoplada a un espectrómetro de masas (Tecnovac, Pfeiffer ThermoStar GDS301 T3). Los gases de escape de la termobalanza son recuperados por las bombas de vacío del espectrómetro a través del conducto de gases. Este conducto está recubierto por una manga calefactora a 200°C que evita puntos fríos y previene la condensación de productos gaseosos. Ambos equipos están conectados a un ordenador dotado de un software específico de sincronización (TGMS.v7) que permite adquirir y relacionar los datos de la termobalanza y del espectrómetro.

La termobalanza es una microbalanza de alta sensibilidad diseñada para estudios de análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (DTG), cuyo dominio experimental de temperaturas es de 25 a 1.200 °C, con velocidades de calentamiento electrónicamente controladas, entre 1 y 100 °C·min<sup>-1</sup> y permite realizar estudios tanto en atmósfera inerte como en flujo de gases químicamente activos: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, y CO<sub>2</sub>, a presiones parciales y flujos variables.

El espectrómetro para el análisis de gases permite relaciones  $m/z$  desde 1 hasta 170 u.m.a. y está dotado de dos detectores (Faraday y Chaneletrom), de alta sensibilidad.

En todas las experiencias el procedimiento fue el siguiente: se colocan unos 20 mg. de muestra con tamaño de partícula determinado en el crisol de la termobalanza, se selecciona la velocidad de calentamiento, se elige la atmósfera (aire o nitrógeno) y su caudal, se seleccionan los gases de escape a medir y se calienta la muestra desde temperatura ambiente a 800°C.

En este trabajo se ha estudiado el efecto de varios parámetros en los siguientes rangos:

- Masa inicial de muestra: 5, 10, 15 y 20 mg
- Tamaño de partícula: 0,5-1, 1-2 y 2-4 mm.
- Caudal de agente (nitrógeno o aire): 25, 50, 100 y 200 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>
- Velocidad de calentamiento: 5, 10, 20, 40 y 60 K·min<sup>-1</sup>

Y se han analizado las relaciones masa/carga que se indican, asociándose a las emisiones de las siguientes moléculas: metano ( $m/z = 16$ ), agua ( $m/z = 17$ ), dióxido de carbono ( $m/z = 44$ ), dióxido de azufre ( $m/z = 62$ ) y benceno ( $m/z = 78$ ).

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Estudio de descomposición térmica. Pirólisis y combustión.

Como ha sido indicado, en el estudio cinético de la descomposición térmica del residuo de aceituna se ha investigado la influencia de las siguientes variables: masa inicial de muestra, tamaño partícula, caudal de agente y velocidad calentamiento.

En los experimentos realizados existen tres procesos de transporte que pueden influir en la velocidad global [26, 27]:



- transporte intraparticular, el cual está afectado por el tamaño de partícula;
- transporte partícula a fluido, el cual depende de la velocidad del flujo de agente y del tamaño de partícula;
- transporte interparticular, el cual depende del número de capas de partículas en la cestilla de la muestra. Para un tamaño de partícula fijado y para una cestilla determinada, este tercer proceso puede ser estudiado por variación del peso inicial de muestra [28, 29].

Por otra parte, el empleo de diferentes velocidades de calentamiento permite realizar el estudio cinético del proceso y así analizar la descomposición del residuo de aceituna en función de sus componentes mayoritarios: hemicelulosa, celulosa y lignina.

En total se han realizado 26 experiencias de termogravimetría. Los datos experimentales correspondientes a las experiencias de pirólisis y combustión para las diferentes condiciones de operación se han incluido en el Anexo I. Asimismo, las representaciones gráficas que muestran tanto la evolución de la masa residual (TG) como su derivada (DTG) con la temperatura se han representado en el Anexo II.

A continuación se discuten los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico para ambas atmósferas.

### **3.1.1. Efecto de la masa inicial de muestra.**

Esta variable ha sido estudiada en el rango 5-20 mg. La elección vino condicionada fundamentalmente por la limitación de capacidad del crisol de la termobalanza empleada. El resto de condiciones para esta serie experimental fueron fijadas del siguiente modo: tamaño de partícula de 0,5-1 mm, caudal de agente  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y velocidad de calentamiento de  $60 \text{ K min}^{-1}$ .

En la Gráfica AII.1 se muestran las curvas TG o de pérdida de masa frente a la temperatura/tiempo para el proceso de pirólisis. Puede observarse que la curva correspondiente a la masa inicial de 5 mg presenta una caída más marcada en el rango de temperaturas 200-300°C, sugiriendo una descomposición más rápida como consecuencia de la menor resistencia a la transferencia de calor al disminuir el número de capas de partículas en el crisol. Asimismo, a partir de 400°C las experiencias realizadas con mayor masa inicial (15 y 20 mg) muestran una mayor cantidad de masa residual, indicando que la carbonización fue ligeramente menos significativa.

En la Figura AII.2 se representan las curvas DTG para el proceso de pirólisis. En esta gráfica se diferencian con mayor claridad los perfiles de descomposición característicos de materiales lignocelulósicos, esto es, los picos de las gráficas muestran la eliminación de los componentes mayoritarios de la biomasa: hemicelulosa, celulosa y lignina, además de la humedad.

El primer pico, en torno a los 100°C está asociado a la eliminación de humedad y parece estar ligeramente desplazado hacia temperaturas más altas al aumentar la masa inicial de



muestra. Los dos siguientes picos se deben a la descomposición propia de los componentes que forman el material; concretamente, y dado el rango de temperaturas a la que se producen (260-400°C), corresponden a la degradación de la hemicelulosa y la celulosa [30, 31]. Este proceso de degradación térmica se estudiará posteriormente con más detalle en el Apartado 3.1.5.

En las gráfica DTG de pirólisis, se aprecia que al aumentar la masa a inicial de muestra la velocidad de descomposición también aumenta y los dos picos se hacen más diferenciados. Sustancias como el kenaf [32] y el hueso de cereza [33] tienen un comportamiento similar, mientras que otras como el polietileno son independientes de la masa inicial de muestra para cantidades menores a 45 mg [34].

Las Gráficas AII.3 y AII.4 representan los resultados de esta serie experimental para el proceso de combustión. Como puede observarse, los perfiles TG muestran una mayor separación entre sí a medida que transcurre la combustión. En principio, hasta 100°C las curvas de todos los ensayos aparecen solapadas, separándose la muestra de 15 mg en el rango 100-250°C con una pérdida de masa más lenta. Este comportamiento podría relacionarse con el carácter heterogéneo del material, sin encontrarse otra explicación, dado que la muestra de 20 mg no exhibe tal tendencia. Seguidamente, las curvas muestran nuevamente una tendencia muy similar que se ve interrumpida a partir de 330°C aproximadamente, cuando cada una de ellas vuelve a separarse del resto, destacando la de 5 mg por presentar dos pendientes claramente diferenciadas.

La masa residual final en el proceso de combustión es muy baja y, al igual que en la pirólisis, es mayor para los ensayos con mayor masa inicial.

En las gráfica DTG de combustión se pueden distinguir hasta 5 etapas, siendo su separación más marcada a medida que disminuye la masa inicial de muestra, como ha sido puesto de manifiesto en trabajos realizados con otros materiales lignocelulósicos [35]. El primer pico junto con el segundo y el tercero son más independientes de la masa inicial, mientras que el cuarto y el quinto se alejan entre sí de forma más significativa al disminuir la masa inicial. Por los rangos de temperaturas a los que se producen los picos, el primero puede asociarse a la humedad, los dos siguientes a la descomposición de hemicelulosa y celulosa, el cuarto a la descomposición de lignina (que se asocia en general a todo el proceso, solapándose con el resto de las fracciones) y el quinto a la combustión de compuestos inorgánicos (carbonatos) [14]. También puede verse con claridad cómo a medida que aumenta la masa inicial de muestra el proceso finaliza a temperaturas cada vez mayores.

Para el resto de experiencias se ha elegido una masa inicial de muestra de 20 mg tanto en pirólisis como en combustión para asegurar una mejor detección de los gases emitidos.

### 3.1.2. Efecto del tamaño de partícula.

Esta variable ha sido estudiada con los tamaños de partículas 0,5-1, 1-2 y 2-4 mm. Las condiciones experimentales para llevar a cabo estos experimentos fueron: masa inicial de muestra de 20 mg, caudal de agente  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y velocidad de calentamiento de  $60 \text{ K min}^{-1}$ .

En la Gráfica AII.5 del Anexo II se muestran las curvas TG de los experimentos de pirólisis. Para pequeños tamaños de partícula la influencia de esta variable sobre la pérdida de masa es escasa, pues las curvas están prácticamente solapadas. La curva de tamaño de partícula 2-4 mm presenta una caída más lenta en el tramo correspondiente a la pérdida de humedad, así como una descomposición más tardía, en torno a  $260^\circ\text{C}$ , indicando la necesidad de temperaturas más elevadas para iniciar la eliminación de los volátiles. Ambos efectos son consistentes con la existencia de un cierto gradiente de temperatura en las partículas de mayor tamaño.

En la Gráfica AII.6 se representan las curvas DTG para los experimentos de pirólisis. En este caso se vuelven a observar tres efectos, correspondientes a los tres picos. También puede apreciarse que para el rango utilizado en este trabajo, las curvas DTG están prácticamente solapadas excepto el tamaño de partícula mayor que, como se vio en las curvas TG, se encuentra desplazado hacia valores de temperatura mayores por el gradiente de temperatura. Este efecto también ha sido observado en otras investigaciones [32].

Las Gráficas AII.7 y AII.8 representan los resultados de esta serie experimental para los procesos de combustión. Se aprecia una pérdida de humedad más rápida en el caso de tamaños de partícula menores así como una menor conversión final para el mayor tamaño.

A temperaturas intermedias, sin embargo, el comportamiento observado podría resultar extraño, ya que la muestra de tamaño 2-4 mm parece experimentar una pérdida de masa más rápida y sin apenas joroba. Este efecto puede tener su origen en la heterogeneidad del material de partida. El orujillo de aceituna está compuesto de varios materiales: hueso de aceituna, piel, y fragmentos carnosos del fruto. El tamaño de partícula condiciona en cierto modo la composición inicial, dado que las partes más duras (fundamentalmente el hueso) son menos vulnerables a la rotura durante el proceso previo de tamización. Por tanto, para las muestras de tamaño de partícula inferior se prevé una mayor fracción de piel de aceituna, la cual tiene un mayor contenido en hemicelulosa, mientras que en el caso del hueso de aceituna se espera un mayor contenido en celulosa [36]. Esta mayor proporción de hemicelulosa para el tamaño 0,5-1 mm puede ser la responsable de la mayor velocidad de descomposición de ésta en el rango de temperaturas  $250\text{-}340^\circ\text{C}$ , así como de la mayor separación de los dos picos característicos de estos compuestos, como se aprecia en las curvas DTG.

### 3.1.3. Efecto del caudal de agente.

Esta variable ha sido estudiada en el rango  $25\text{-}200\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , tanto para el flujo de nitrógeno como para el flujo de aire. Las condiciones experimentales para llevar a cabo estos experimentos fueron: tamaño de partícula de  $0,5\text{-}1\text{ mm}$ , masa inicial de muestra de  $20\text{ mg}$  y velocidad de calentamiento de  $60\text{ K min}^{-1}$ .

El flujo de agente afecta al tiempo de residencia de la fase gaseosa producida por la degradación térmica. Un flujo rápido elimina los productos rápidamente de la zona de reacción y minimiza las reacciones secundarias tales como craqueo y formación de carbonizado [37, 38]. Asimismo, un elevado caudal minimiza la existencia de reacciones secundarias entre los productos de reacción o entre éstos y la biomasa.

En las Gráficas AII.9 y AII.10 del Anexo II se muestran las curvas TG y DTG para la serie experimental de pirólisis. Puede apreciarse la escasísima influencia que ejerce esta variable sobre la velocidad de descomposición del residuo de aceituna. Sólo la descomposición de la hemicelulosa, entendida como el pico centrado a  $300^\circ\text{C}$  aproximadamente, se muestra más rápida a medida que disminuye el caudal de nitrógeno. Para el resto las curvas TG y DTG se encuentran prácticamente solapadas. La escasa influencia del caudal de nitrógeno también ha quedado demostrada en estudios anteriores [27, 32, 34].

Los resultados para la combustión se han representado en las Gráficas AII.11 y AII.12. En las primeras etapas del proceso, un mayor caudal de aire no provoca efectos importantes. Pasadas las primeras etapas, las curvas comienzan a separarse, aumentando la velocidad de degradación y disminuyendo la temperatura de ésta con el aumento del caudal de aire.

Este efecto, de escasa influencia del caudal en las primeras etapas tanto de la pirólisis como de la combustión, pone de manifiesto la similitud de los dos procesos al inicio, como ya ha sido puesto expuesto en diversos estudios de combustión [14, 39], que definen las primeras etapas del proceso de combustión como una etapa pirólítica. Al avanzar el proceso, sin embargo, se produce la oxidación del residuo carbonoso, que como era de esperar, se ve favorecida con un mayor aporte de comburente [40].

### 3.1.4. Efecto de la velocidad de calentamiento.

Esta variable ha sido estudiada en el rango  $5\text{-}60\text{ K min}^{-1}$ . Las condiciones experimentales para llevar a cabo esta serie de experimentos fueron: tamaño de partícula de  $0,5\text{-}1\text{ mm}$ , caudal de agente  $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$  y masa inicial de muestra de  $20\text{ mg}$ .

En las Gráficas AII.13 y AII.15 se muestran las curvas TG para la pirólisis y la combustión respectivamente, mostrándose las correspondientes curvas DTG en las Gráficas AII.14 y AII.16. Además, a partir de los datos experimentales obtenidos para las diferentes rampas, fue posible efectuar el análisis cinético, cuyos resultados se muestran en la sección 3.1.7.

En las curvas TG puede apreciarse que al aumentar la velocidad de calentamiento las curvas se desplazan hacia la derecha, es decir, la pérdida de peso ocurre a temperaturas más altas. Este comportamiento es típico en experimentos no-isotérmicos y ha sido observado por numerosos autores [14, 15, 41, 42, 43]. Algunos investigadores argumentan que este comportamiento es debido a cambios en el mecanismo de reacción causados por el aumento de la velocidad de calentamiento. Otros argumentan que la razón del desplazamiento de las curvas se debe a que el tiempo de reacción es corto a temperaturas altas o al efecto sobre las reacciones secundarias de los productos de la pirólisis primaria (alquitrán y compuestos de peso molecular alto) [44].

Estas curvas TG también muestran que la velocidad de calentamiento no afecta de forma significativa a la conversión final de la biomasa; en el caso de la pirólisis no se observa una tendencia clara, mientras que en el caso de la combustión las curvas se superponen en el último tramo.

Las curvas DTG ponen de manifiesto que la velocidad de calentamiento afecta a la velocidad máxima de pérdida de peso, siendo ésta mucho mayor a velocidades de calentamiento más altas. A pesar de esto, para una misma temperatura el grado de conversión de la biomasa es menor al incrementarse la velocidad de calentamiento. Estos efectos también han sido observado por Han-min Xiao et al. en la combustión de lodos de depuradora con paja y carbón [45].

### **3.1.5. Proceso de degradación térmica.**

Las Gráficas AII.13/AII.14 y AII.15/AII.16 permiten explicar, respectivamente, los procesos de pirólisis y combustión del residuo de aceituna. De acuerdo con la literatura, las pérdidas de peso observadas en las curvas TG-DTG están relacionadas con la composición mayoritaria de la biomasa, es decir, hemicelulosa, celulosa y lignina [21,41, 46].

La pérdida de masa en el proceso de pirólisis parece estar dividida en tres etapas:

- La primera pérdida de peso, la cual ocurre hasta una temperatura máxima de 150 °C, se asocia con la pérdida de agua, y en nuestro caso no alcanza el 6%.
- La segunda etapa comprende el rango de temperaturas entre 150 y 500 °C y en ella se produce la mayor pérdida de masa de la biomasa, entre el 60,4% y el 63,97%. Esta etapa es identificada como la de pirólisis del material lignocelulósico de la biomasa [21]. La pirólisis de la hemicelulosa es completa hacia 350 °C, y la pirólisis de la celulosa entre 250-500 °C [47], por lo que en esta etapa son capaces de descomponerse completamente. Al existir una cantidad significativa de hemicelulosa, una joroba a la izquierda del pico de la celulosa aparece alrededor de 280 °C, de modo que materiales con un elevado contenido en hemicelulosa presentan la separación del pico principal en dos, siendo esta separación más acusada conforme mayor es la cantidad de esta fracción.

Finalmente, la descomposición de la lignina abarca un rango mucho más amplio de temperaturas, que ha sido identificado entre 160 y 900 °C [21], por lo que debido a su baja reactividad térmica sólo parte de ella se descompone en las dos etapas iniciales.

- La tercera etapa abarca temperaturas mayores de 500 °C. La reactividad aquí es mucho menor que en la etapa anterior y la pérdida de masa es solo de 4,34% a 8,31% de la masa original, relacionándose con pirólisis de lignina, auto-gasificación, reacciones secundarias y otras desconocidas [21].

Parece obvio que la reacción de pirólisis produce un residuo sólido o producto carbonoso, ya que parece existir un límite en la pérdida de masa al final de cada proceso. Este residuo carbonoso representa alrededor del 25 % en peso, resultado que se asemeja bastante con otros obtenidos previamente: 21% de residuo carbonoso para píce, 30% para paja o entre 25-30% para eucalipto y álamo [7].

Las Tablas 2 y 3 resumen los resultados más significativos del análisis termogravimétrico para los procesos de pirólisis y combustión del residuo de aceituna, respectivamente, a diferentes velocidades de calentamiento. Las columnas  $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$  indican la pérdida de masa en las etapas 1, 2 y 3 respectivamente; La columna  $E_T$  proporciona la pérdida de masa total al final de cada proceso. Para cada pico de las curvas DTG se indica la máxima velocidad de pérdida de masa,  $R_p$ , y la temperatura a la que se produce,  $T_p$ .

	< 150°C	150-500 °C	> 500°C	800 °C	humedad		hemicelulosa		celulosa		lignina	
$\beta$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_T$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$
°C/min	%	%	%	%	°C	%/min	°C	%/min	°C	%/min	°C	%/min
5	5,85	63,97	4,34	74,16	60	0,338	260	1,874	300	2,118	330	2,078
10	5,14	63,52	4,6	73,26	80	0,571	270	4,051	340	4,650	440	0,891
20	5,05	60,4	5,72	71,17	80	1,299	290	7,371	320	8,765	430	2,111
40	4,54	60,53	6,62	71,69	100	2,280	300	16,36	330	19,690	450	3,359
60	3,97	63,16	8,31	75,44	110	3,338	300	29,75	350	30,610	460	5,520

**Tabla 2.** Resultados termogravimétricos para diferentes tasas de calentamiento en el proceso de pirólisis del residuo de aceituna.

	<150°C	150-500°C	>500°C	800°C	humedad		hemicelulosa		celulosa		lignina		otros	
$\beta$	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_T$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$	$T_p$	$R_p$
°C/min	%	%	%	%	°C	%/min	°C	%/min	°C	%/min	°C	%/min	°C	%/min
5	5,66	86,69	2,00	94,36	45	0,4135	265	2,445	290	2,121	435	7,138	595	0,060
10	4,61	87,21	1,85	93,67	65	0,6381	275	4,698	310	4,002	430	10,42	480	4,303
20	4,50	74,43	14,09	93,02	80	1,22	280	8,924	325	8,439	445	9,418	525	6,075
40	4,39	71,90	17,80	94,11	100	2,36	295	18,67	335	22,5	435	13,16	570	6,938
60	0,97	69,50	22,65	93,12	165	2,13	305	32,45	330	37,03	440	18,8	640	7,226

**Tabla 3.** Resultados termogravimétricos para diferentes tasas de calentamiento en el proceso de combustión del residuo de aceituna.

A partir de los datos obtenidos para la pirólisis, Tabla 2, se puede deducir que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento,  $\beta$ , la pérdida de masa en las tres etapas definidas ( $E_1$ ,  $E_2$  y  $E_3$ ) es menor y la temperatura de cada pico,  $T_p$ , mayor. Esto está en concordancia con el hecho de que un calentamiento más lento favorece la transferencia de calor en el interior de la partícula, así como la permanencia de productos secundarios que podrían reaccionar con el material, favoreciendo la descomposición. La excepción se cumple para la rampa de  $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , que muestra en las etapas dos y tres, una pérdida de masa muy intensa provocando que la pérdida de masa total final,  $E_T$ , sea la mayor.

Del mismo modo que el proceso de pirólisis, la combustión también se puede dividir en diferentes etapas, si bien en este caso, dependiendo de las condiciones, aparecen un mayor número de rasgos en el perfil termogravimétrico, indicativos de la mayor complejidad de este proceso, que en ocasiones parece transcurrir hasta en cinco etapas. Hay que tener en cuenta que la presencia de oxígeno permite a la lignina reaccionar con más facilidad y por tanto que el proceso de descomposición de la biomasa sea más completo.

De las dos tablas cabe señalar la similitud de las tendencias encontradas en los dos procesos, para temperaturas inferiores a  $500^{\circ}\text{C}$ . Por el contrario, a partir de  $500^{\circ}\text{C}$  los datos experimentales muestran un cambio importante, encontrándose que el empleo de mayores rampas de calentamiento,  $\beta$ , conduce a una mayor pérdida de masa,  $E_3$ , en la combustión. Se descubre además, que las temperaturas características de cada pico,  $T_p$ , se desplazan hacia valores más altos de temperatura al aumentar la rampa,  $\beta$ , siendo las diferencias entre estos valores de temperatura significativamente más acusadas que en el caso de pirólisis. Existe, por tanto un elevado aumento de la demanda energética durante el proceso de combustión de las diferentes fracciones (hemicelulosa, celulosa y lignina). Esta información es interesante desde el punto de vista práctico para el diseño del proceso.

Por último, la velocidad máxima de pérdida de masa,  $R_p$ , aumenta, como era de esperar, al emplearse una mayor rampa de calentamiento. En este sentido, es destacable el hecho de que si se observan comparativamente los valores de  $R_p$  correspondientes a los procesos de pirólisis y combustión puede deducirse que éstos, para cada rampa,  $\beta$ , se alejan entre sí a medida que el proceso transcurre, lo cual es consistente con el razonamiento anterior.

### 3.1.6. Efecto de la atmósfera de reacción.

En el Anexo III están representados por ratio de calentamiento los resultados de los diferentes análisis de termogravimetría, con el fin de poder estudiar de manera más clara la influencia del oxígeno en el proceso de degradación térmica del residuo de aceituna. Ver Gráficas AIII.1-5.

Se pueden distinguir tres comportamientos diferentes para el efecto de la atmósfera de reacción [5,48, 49]. El primero sería '*pirólisis + combustión*' del residuo formado, es decir, durante el proceso de combustión hay una primera etapa de pirolisis seguida por la reacción del oxígeno con el residuo pirolítico. Otro sería la '*pirolisis oxidativa*'. En este caso la combustión se lleva a cabo en paralelo con la pirolisis; la combustión es más rápida y se produce a temperaturas menores; el oxígeno reacciona con el sólido que está comenzando a descomponerse antes de llegar a formarse la llama. El tercer comportamiento sería '*combustión retardada respecto a la pirolisis*', donde la presencia de oxígeno produce oxigenación parcial del material sólido, provocando el aparente retraso en la descomposición del sólido.

Para el residuo de aceituna objeto de estudio, el comportamiento seguido en el proceso de combustión es del tipo '*pirolisis + combustión*', puesto que las primeras fases de descomposición en presencia de oxígeno coinciden con las curvas pirolíticas (en ausencia de oxígeno). A temperaturas más elevadas existe una clara descomposición del residuo formado en las primeras fases. Este tipo de comportamiento también ha sido observado en hierba de esparto y posidonea oceánica [5].

La diferencia entre la curva DTG de combustión y de pirólisis muestra un incremento en la velocidad de pérdida de masa en presencia de oxígeno a altas temperaturas debido a la oxidación del residuo carbonoso [14].

Según si el proceso de descomposición se lleva a cabo en presencia o ausencia de oxígeno, la cantidad de masa al final del proceso es diferente. En pirolisis, el residuo formado contiene compuestos inorgánicos y residuo carbonoso, mientras que en combustión el residuo es la ceniza formada por la materia inorgánica [5]. En las experiencias de pirolisis la fracción descompuesta es menor que en las experiencias de combustión, es decir, que en presencia de oxígeno [14]. Esto es lo que ocurre en nuestro caso: la pérdida de masa total,  $E_T$ , tras el proceso de combustión, siempre superior al 90%, es significativamente mayor que para la pirolisis, donde la conversión sólo alcanza un 71-75%. Si volvemos a la Tabla 1, la conversión final de la pirolisis se debe a la eliminación de la práctica totalidad de la materia volátil y la masa residual de la combustión, alrededor de 6%, se acerca a la fracción de cenizas del material.

### 3.1.7. Análisis cinético isoconversional.

El análisis cinético se ha llevado a cabo siguiendo los métodos isoconversionales expuestos en el Capítulo 1.5. En el Anexo IV se adjuntan todos los datos utilizados en la aplicación de los tres modelos de análisis isoconversional empleados en este estudio: Friedmann, Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose.

La Tabla 4 refleja los valores de energía de activación,  $E_a$ , en  $\text{kJ mol}^{-1}$ , calculados con cada modelo. En las Figuras 4 y 5 se han representado éstos valores para cada grado de conversión,  $\alpha$ . Los valores de energía de activación obtenidos con los modelos de Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose son prácticamente similares, mientras que los valores obtenidos con el modelo de Friedman son mayores y se desvían más al

inicio y al final del proceso de pirólisis y son menores para el proceso de combustión a partir de una conversión de 0,6.

A partir de los resultados, puede decirse que en el proceso de pirólisis, la energía de activación varía en el rango de 72 a 207,5 kJ mol<sup>-1</sup>. Para los tres modelos, el valor mínimo de  $E_a$  corresponde al grado de conversión,  $\alpha$ , menor. Para los grados de conversión, 0,2 y/o 0,3, el valor de  $E_a$  experimenta un brusco incremento y sigue aumentando aunque de manera más suave con el transcurso del proceso hasta llegar a un grado de conversión de 0,7, a partir del cual  $E_a$  vuelve a disminuir.

Para el proceso de combustión la tendencia de la energía de activación,  $E_a$ , es algo diferente. Desde los grados más bajos de conversión el valor de  $E_a$  crece, de nuevo, hasta una conversión de 0,7, destacando un acusado descenso en 0,6. Tras esta etapa, la  $E_a$  comienza a disminuir.

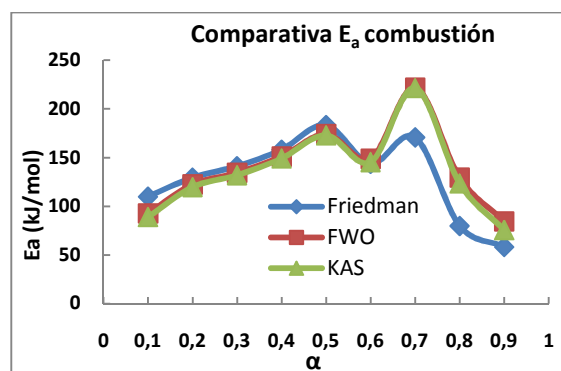
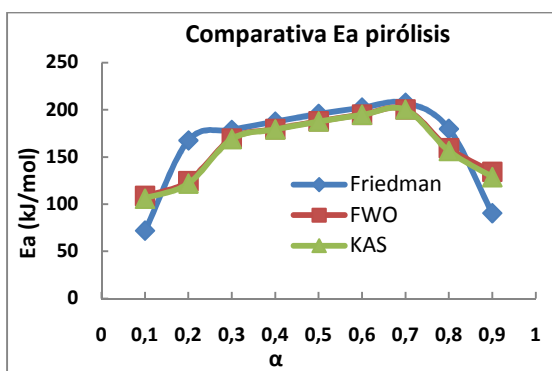
Los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo para los modelos aplicados están dentro del rango de valores de energía de activación de la hemicelulosa (67-105 kJ mol<sup>-1</sup>), celulosa (210-240 kJ mol<sup>-1</sup>) y lignina (65-67 kJ mol<sup>-1</sup>) [21].

Huang y col. han estudiado la evolución de los valores de energía de activación con el grado de conversión, encontrando valores más bajos para conversiones menores, un crecimiento de éstos en torno a conversiones intermedias, para volver a bajar al final del proceso. Estos autores han relacionado este comportamiento con la descomposición de las fracciones (hemicelulosa, celulosa y lignina) ya que los valores de  $E_a$  obtenidos en esos rangos de conversión son cercanos a los valores tabulados de estos compuestos puros. No obstante, consideramos que es preciso señalar que los valores de energía de activación que se determinan para cualquier valor de conversión no deben ser considerados como los valores reales de una etapa de reacción concreta, sino como un valor “aparente” que representa las contribuciones de numerosas reacciones paralelas y competitivas que contribuyen a la velocidad de reacción global. Para un proceso tan complejo como la desvolatilización de la biomasa, estas contribuciones varían con la temperatura y la conversión y se solapan entre sí [50, 51].

$\alpha$	Pirólisis			Combustión		
	Friedman	FWO	KAS	Friedman	FWO	KAS
	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)
0,1	72,01	108,64	106,01	107,59	90,47	86,69
0,2	167,62	124,40	121,98	128,00	120,94	118,15
0,3	178,68	169,59	169,10	140,51	133,75	131,28
0,4	187,53	179,59	179,28	157,94	151,07	149,18
0,5	195,63	187,90	187,70	181,85	173,92	172,80
0,6	202,31	194,89	194,72	130,30	138,48	134,68
0,7	207,52	200,51	200,31	166,11	208,49	207,41
0,8	179,86	159,39	156,43	80,11	129,32	123,38
0,9	90,51	134,35	128,81	58,36	84,44	75,56

**Tabla 4.** Valores obtenidos de la energía de activación,  $E_a$ , para diferentes grados de conversión constantes,  $\alpha$ , a partir de los métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Kahira-Sunose (KAS) para la pirólisis y la combustión del residuo de aceituna.





**Figuras 4 y 5.** Dependencia de la energía de activación,  $E_a$ , con el grado de conversión,  $\alpha$ , determinada con los métodos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-kahira-Sunose (KAS) para la pirólisis y la combustión del residuo de aceituna respectivamente.

El método Friedman permite calcular, además de la  $E_a$ , el factor pre-exponencial,  $A$ , y el orden de reacción,  $n$ , siempre y cuando el modelo de reacción del proceso sea del tipo  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ . En estos casos, el término independiente de la ecuación (4) sigue la forma de una ecuación lineal,

$$o. o. = \ln A + n \ln(1 - \alpha) \quad (7)$$

cuya representación gráfica es una línea recta de ordenada en el origen  $\ln A$  y pendiente  $n$ . El valor de  $o.o.$ , se obtiene de los ajustes lineales utilizados para calcular  $E_a$  (ver Anexo IV, Gráficas AIV.III.1 y 3 y Tablas AIV.III.3 y 6).

Para la descomposición del residuo de aceituna las representaciones de  $o.o.$  frente a  $\ln(1-\alpha)$  no se ajustan, ni para pirólisis ni para combustión, a una línea recta, (ver Gráficas AIV.III.2 y 4), por lo que podemos concluir que el mecanismo de reacción no sigue una función del tipo  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  imposibilitando por tanto la determinación de  $A$  y  $n$  por este método.

### 3.2. Análisis de emisiones.

La identificación de las especies formadas durante los procesos de degradación térmica es de gran utilidad ya que permite dilucidar la naturaleza de los mecanismos de descomposición implicados en ésta. Como será puesto de manifiesto en los siguientes apartados, a medida que la temperatura se incrementa en los procesos de pirólisis y combustión y se produce la desvolatilización de la biomasa, la emisión de los diferentes productos ocurre en fases segmentadas que se superponen [52].

En el presente trabajo se ha estudiado el espectro de masas de las especies metano ( $\text{CH}_4$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) en todas las experiencias realizadas.

En el Anexo V se han representado los espectros de masas de cada una de las especies a estudiar para los procesos de pirólisis y combustión. Dado que la técnica de espectrometría de masas es exclusivamente cualitativa se ha representado para cada

temperatura la intensidad de corriente correspondiente pero sin indicar los valores de ésta. De todas formas, dado que estudios previos muestran que existe una cierta relación entre las intensidades iónicas de a cada valor  $m/z$  con la cantidad de producto presente en el gas [13], en este trabajo se ha considerado oportuno describir las tendencias observadas en cada caso al variar las condiciones experimentales.

### 3.2.1. Emisiones de metano.

En el proceso de pirólisis bajo las diferentes condiciones estudiadas (Gráficas AV.I.1, AV.II.1, AV.III.1 y AV.IV.1), se puede observar que el  $\text{CH}_4$  es generado mayoritariamente entre 350 y 550 °C, es decir, el metano se produce entre la segunda y la tercera etapa de pérdida de masa del proceso de pirólisis. Así, la eliminación de este compuesto se asocia con la degradación de la celulosa y la lignina, cuyos grupos hidroxilos combinados con el oxígeno inherente al material dan lugar, entre otros gases, al  $\text{CH}_4$  [52, 53]. Por otra parte, Jakab y col. [53] indican que el metano puede eliminarse desde los inicios del proceso, debido a la descomposición de los grupos metóxidos de la lignina.

La intensidad iónica observada para el  $\text{CH}_4$  en los procesos de pirólisis aumenta, en general, al aumentar la masa inicial de muestra, al aumentar el tamaño de partícula, al disminuir el caudal de  $\text{N}_2$  y al aumentar la velocidad de calentamiento.

Para el proceso de combustión, las emisiones de  $\text{CH}_4$ , que se muestran en las figuras AV.I.2, AV.II.2, AV.III.2 y AV.IV.2, presentan un comportamiento diferente. Su producción se muestra más continua a lo largo del proceso, presentando un ligero pico sobre los 500 °C según las condiciones empleadas. Aghamohammadi y col. [52] han identificado la eliminación de  $\text{CH}_4$  durante la combustión de diversas especies biomásicas asiáticas en el rango de temperaturas intermedio, hasta 450°C aproximadamente. En su caso los perfiles de emisión correspondientes a este gas muestran rasgos muy similares a los hallados en este trabajo.

### 3.2.2. Emisiones de agua

Diversos autores [52] han encontrado la eliminación de agua durante los procesos de degradación térmica de la biomasa a lo largo de todo el intervalo de temperatura, indicativo del origen múltiple del agua en estos procesos. En general, se identifica el inicio de la emisión de agua a partir del inicio del proceso (incluso a partir de 30°C), encontrándose que ésta es el componente mayoritario en la primera etapa de descomposición, hasta, aproximadamente 120 °C. El agua liberada hasta esta temperatura se asocia en todos los casos a la humedad presente en la muestra. Posteriormente, se destacan picos de emisión de ésta en el rango de 350-450°C, según la especie y las condiciones experimentales, cuyo origen se asocia a la descomposición de los constituyentes poliméricos de la biomasa.

En nuestro caso, la formación de agua parece producirse a lo largo de todo el proceso de pirólisis, ver Gráficas AV.I.3, AV.II.3, AV.III.3 y AV.IV.3. La intensidad de corriente muestra dos picos, el primero al inicio del proceso donde la emisión de agua está relacionada con la pérdida de humedad y el segundo a unos 360 °C. Según los gráficos de pérdida de masa, ver Anexo II, este segundo pico de emisión de agua se corresponde con el pico máximo de degradación de la celulosa.

Para los procesos de pirólisis, la intensidad iónica del agua es mayor al disminuir el tamaño de partícula y al disminuir el caudal de agente. No se aprecia una tendencia clara ni para la cantidad inicial de muestra ni para la velocidad de calentamiento. Es de destacar que esta molécula se caracteriza por saturar fácilmente la señal durante su medida mediante espectrometría de masas [53].

Durante la combustión los perfiles de intensidad iónica asociados al agua son bastante similares a los encontrados en la pirólisis si bien únicamente se aprecia una tendencia clara al variar la rampa de calentamiento, en cuyo caso, una mayor rampa genera una mayor intensidad, en consonancia con los perfiles DTG.

### 3.2.3. Emisiones de dióxido de carbono.

Los estudios consultados en la bibliografía sobre la eliminación de CO<sub>2</sub> durante la degradación térmica de la biomasa, indican, al menos, las siguientes etapas de emisión de este compuesto [52, 54]: una etapa de eliminación mayoritaria en torno a 120-450°C (dependiendo del tipo de biomasa y las condiciones experimentales), asociada a la eliminación de los volátiles; emisión en torno a 450-600°C asociado con el CO<sub>2</sub> químicamente enlazado a la biomasa, y liberación de CO<sub>2</sub> a temperaturas superiores debido a los procesos de oxidación del char y eliminación de carbonatos inorgánicos [14]. A 600°C estos dos últimos procesos se encuentran solapados.

En nuestro caso, y como puede deducirse de las figuras AV.I.5, AV.II.5, AV.III.5 y AV.IV.5, durante la primera etapa del proceso de pirólisis, y hasta alcanzar unos 300°C apenas existe formación de CO<sub>2</sub>. A partir de esta temperatura los valores de intensidad iónica aumentan considerablemente mostrando dos picos y manteniéndose alta hasta el final de cada proceso.

Se observa en las gráficas que a medida que disminuye la masa inicial de muestra los picos se suavizan. Con altos caudales de agente y altas tasas de calentamiento la formación de CO<sub>2</sub> comienzan a desaparecer a partir de los 600 °C.

Durante la combustión puede observarse que la emisión de CO<sub>2</sub> parece desplazarse a temperaturas superiores a medida que aumenta la masa inicial y el tamaño de partícula. En el caso del empleo de caudales de aire crecientes se observa que entre 25 y 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> un mayor flujo adelanta la emisión de CO<sub>2</sub>, mientras que el caso contrario se observa en el caso de 200 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. En el primer caso, una mayor disponibilidad de oxígeno parece ser positiva para acelerar el proceso de oxidación, generando CO<sub>2</sub>; por otra parte, el uso de caudales superiores podría estar desplazando los productos de

reacción con tal rapidez que éstos son emitidos, de modo que se impide su detección por el espectrómetro.

#### **3.2.4. Emisiones de dióxido de azufre.**

La emisión de  $\text{SO}_2$  durante los procesos de degradación termoquímica de la biomasa se ha relacionado con la presencia de azufre en el precursor inicial [55].

De este modo dado que el orujillo de aceituna tiene una cantidad apreciable de este elemento (Tabla 1), es importante conocer el modo en que sus óxidos son emitidos. Estudios previos han identificado la eliminación de  $\text{SO}_2$  durante la pirólisis de otras biomásas en torno a  $330^\circ\text{C}$  [54] y alrededor de  $300^\circ\text{C}$  para la combustión [56].

En el caso de este trabajo, estas emisiones están concentradas, en general para la pirólisis, en el rango de temperaturas de  $350$  a  $550^\circ\text{C}$ , con un pico de emisión rondando los  $450^\circ\text{C}$ , Gráficas AV.I.7, AV.II.7, AV.III.7 y AV.IV.7.

A medida que aumenta la masa inicial de muestra el rango de temperatura de emisión se estrecha y la intensidad pico es mayor (Gráfica AV.II.7). Con el aumento del tamaño de partícula el rango de temperatura se desplaza ligeramente a la derecha y el pico de intensidad disminuye aunque manteniéndose siempre en la misma temperatura, Gráfica AV.II.7. Con mayores caudales de agente, el pico de intensidad disminuye y se desplaza ligeramente a temperaturas menores, Gráfica AV.III.7. El aumento de la velocidad de calentamiento conlleva mayores picos de intensidad de corriente y un desplazamiento de éstos a temperaturas ligeramente más elevadas, Gráfica AV.IV.7.

En el caso de la combustión, la presencia de oxígeno provoca que la emisión de  $\text{SO}_2$  se produzca a temperaturas inferiores. Asimismo, se observa que una menor masa inicial y menor tamaño de partícula adelanta la emisión de este compuesto. El uso de un mayor caudal inicial propicia una emisión más leve continuada de este compuesto, y el empleo de una rampa mayor muestra un pico muy definido para la temperatura de  $460^\circ\text{C}$ , que es más leve en el caso de rampas menores.

#### **3.2.5. Emisiones de benceno.**

La emisión de compuestos aromáticos como el benceno o el tolueno ha sido identificada en dos etapas: a partir de los procesos iniciales de desvolatilización [57], y a partir del craqueo de los tars a las temperaturas más elevadas [52].

Las Gráficas AV.I.9, AV.II.9, AV.III.9 y AV.IV.9 representan los espectros de masas correspondientes a las emisiones de benceno en el proceso de pirólisis. En general, la liberación de este compuesto aromático comprende el rango de temperaturas de  $300$  a  $600^\circ\text{C}$  y muestra un pico en valores intermedios de este rango. Cabe destacar que para una masa inicial de muestra de  $5\text{ mg}$  el pico de la curva es casi despreciable y la intensidad de corriente muy baja durante todo el proceso. Otro efecto llamativo es que

para tamaños de partícula grandes, ente 2 y 4 mm, el rango de temperaturas se ensancha considerablemente y el pico se desplaza a temperaturas más altas, casi 600°C. Algo similar ocurre al disminuir la velocidad de calentamiento, es estas experiencias, excepto para la rampa de 60 K min<sup>-1</sup>, el rango de temperaturas se ensancha hacia la derecha y aparecen dos picos suaves. Este efecto llama la atención ya que el la Gráficas AI.3-4 el proceso de pirolisis parece estar finalizado a los 600°C.

En el caso de los procesos de combustión las emisiones de benceno ocurren, por lo general a temperaturas inferiores. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa una coherencia general con los datos DTG, en el sentido que un menor caudal da lugar a una emisión mayor y un desplazamiento de ésta hacia menores temperaturas y mayor rampa provoca una mayor intensidad de emisión. Por otra parte, los perfiles realizados a diferentes masas iniciales o con tamaño de partícula variable no muestran una tendencia clara.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han investigado los procesos de pirolisis y combustión del residuo de aceituna mediante análisis termogravimétrico - espectroscopía de masa (TG-MS) con diferentes condiciones experimentales.

De los resultados obtenidos, se desprende que:

- El proceso de pirolisis del residuo de aceituna transcurre en tres etapas que originan un residuo carbonoso, mientras que el proceso de combustión es más complejo y se puede dividir en cinco fases, dando como producto final mayoritariamente cenizas por oxidación del producto carbonoso.
- El proceso de combustión del residuo de aceituna sigue un comportamiento tipo '*pirolisis + combustión*', puesto que las primeras fases de descomposición en presencia de oxígeno coinciden con las curvas pirolíticas, mientras que en las últimas fases existe una descomposición del residuo carbonoso formado en las primeras fases.
- En el análisis cinético los valores de energía de activación para cada conversión determinados por los métodos isoconversionales de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunese mostraron la misma tendencia.
- Los valores de energía de activación obtenidos a lo largo del proceso están relacionados con la descomposición térmica de las fracciones hemicelulosa, celulosa y lignina, pero aunque se mantenga la identidad de estos compuestos, la energía de activación para cualquier valor de conversión no corresponde a una etapa de reacción concreta, sino que representan numerosas reacciones que contribuyen a la velocidad de reacción global.

- La mayor pérdida de masa en el proceso de pirolisis se produce en el rango de 150-500°C. En el proceso de combustión la mayor pérdida de masa también se produce en el rango de temperaturas entre 150-500°C, siendo además significativa la pérdida de masa originada a temperaturas mayores de 500°C.
- En el proceso de pirolisis la degradación térmica es más lenta y necesita alcanzar mayores temperaturas al aumentar la masa inicial de muestra, el tamaño de partícula, el caudal de agente y la velocidad de calentamiento.
- En el proceso de pirolisis la carbonización se ve favorecida con una menor masa inicial de muestra, un mayor tamaño de partícula y una mayor velocidad de calentamiento. La combustión es más completa al disminuir la masa inicial de muestra y el tamaño de partícula y al aumentar el caudal de aire.
- El  $\text{CH}_4$  es generado mayoritariamente entre 350-550°C en los procesos de pirolisis, mientras que en el proceso de combustión su liberación es más continua a lo largo de todo el proceso.
- La formación de  $\text{H}_2\text{O}$  parece producirse a lo largo de los dos procesos. Hasta los 150°C aproximadamente se entiende que el agua liberada es debida a la pérdida de humedad.
- Las emisiones de  $\text{CO}_2$  no se detectan hasta alcanzar uno 300°C. Mientras que para la pirólisis las emisiones se mantienen hasta finalizar el proceso, para la combustión desaparecen antes.
- La liberación de  $\text{C}_6\text{H}_6$  comprende el rango de temperaturas entre 300-600°C en los procesos de pirolisis y un rango ligeramente inferior en los procesos de combustión.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] *BP Statistical Review of World Energy, June 2011*. Disponible en la web: <http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9026015&contentId=7048013>.
- [2] APGR- Agencia Provincial de la Energía de Granada. *El sistema energético actual*. Disponible en la web: <http://www.apegr.org/index.php/es/sistema-energetico>.
- [3] IEA – International Energy Agency. *Clean Energy Progress Report. IEA input to the Clean Energy Ministerial*. Disponible online en la web: [http://www.iea.org/papers/2011/CEM\\_Progress\\_Report.pdf](http://www.iea.org/papers/2011/CEM_Progress_Report.pdf).
- [4] I.D.A.E.- Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía. *Biomasa*. Disponible en la web: <http://www.idae.es/index.php/idpag.233/recategoria.1037/reلمenu.48/mod.pags/mem.detalle>.
- [5] Juan A. Conesa, A. Domene. *Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions*. *Thermochimica Acta*, Volume 523, Issues 1-2, Pages 176-181, August 2011.
- [6] IEA – International Energy Agency, (acceso 21/07/2011). Disponible en la web: [www.ieabioenergy.com](http://www.ieabioenergy.com).
- [7] Manon Van de Velden, Jan Baeyens, Anke Brems, Bart Janssens, Raf Dewil. *Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction*. *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 1, pp. 232-242, January 2010.
- [8] AGENEX – Agencia Extremeña de la Energía. *Los residuos de industrias agrícolas*.
- [9] IEE – Intelligent Energy for Europe. *Proyecto MORE, Market of Olive Residues for Energy*. Disponible en la web: <http://www.moreintelligentenergy.eu>
- [10] COI – Consejo Oleícola Internacional. Disponible en la web: <http://www.internationaloliveoil.org>.
- [11] Juan A. Conesa Ferrer. *Curso Básico de Análisis Térmico. Termogravimetría, cinética de reacciones y análisis térmico diferencial*. Universidad de Alicante, Mayo 2000.
- [12] UNIZAR- Universidad de Zaragoza. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente. *Procesos termoquímicos*. Disponible en la web: <http://www.cps.unizar.es/~proter/Gasificaci%F3n.htm>
- [13] Julia Moltó. *Descomposición térmica de residuos textiles: estudio cinético y formación de contaminantes*. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2007.
- [14] Agustín García Barneto, José Ariza Carmona, José Enrique Martín Alfonso, Jesús Díaz Blanco. *Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 86, Issue 1, pp. 108-114, September 2009.



- [15] Fan-fei MIN, Ming-xu ZHANG, Qing-ru CHEN. *Non-isothermal Kinetics of Pyrolysis of Three Kinds of Fresh Biomass*. Journal of China University of Mining and Technology, Volume 17, Issue 1, pp. 105-111, March 2007.
- [16] John E. White, W. James Catallo, Benjamin L. Legendre. *Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 91, pp. 1-33, Issue 1, May 2011.
- [17] Friedman H. *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Volume 6, Issue 1, pp. 183–195, 1964.
- [18] Ozawa T. *A new method of analyzing thermogravimetric data*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38, pp.1881–6, 1965.
- [19] Kissinger HE. *Reaction kinetics in differential thermal analysis*. Analytical Chemistry, 29, pp.1702–6, 1957.
- [20] T.Akahira and T. Sunose: Trans. Joint Convention of Four Electrical Institutes, paper n° 246, 1969.
- [21] Y.F. Huang, W.H. Kuan, P.T. Chiueh, S.L. Lo. *Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS)*. Bioresource Technology, Volume 102, Issue 3, pp. 3527-3534, February 2011.
- [22] CEN/TS 335 Biomass standards. Technical specifications CEN/TS-Solid Biofuels (2004).
- [23] UNE-CEN/TS 15105 EX. Biocombustibles sólidos. Métodos para la determinación de cloruro, sodio y potasio solubles en agua.
- [24] Robertson, J. B., Van Soest P. J., *The Analysis of Dietary Fibre in Food*, Marcel Dekker.
- [25] UNE 164001 EX. Biocombustibles sólidos. Método para la determinación del poder calorífico (2005).
- [26] F. Thurner, V. Mann. *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 20, pp. 482-488, 1981.
- [27] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón. *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 67, Issue 1, pp. 165-190, 2003.
- [28] Galan, M.A., Smith, J.M. *Pyrolysis of oil shale: experimental study of transport effects*. AIChE Journal, Vol.29, pp. 604-610, 1983.
- [29] J. M. Encinar, J. F. González and J. González, *Fixed-bed pyrolysis of Cynara cardunculus L. Product yields and compositions*. Fuel Processing Technology Volume 68, Issue 3, pp. 209-222, December 2000.
- [30] M. J. Antal Jr., G.Vahegyi. *Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge*. Ind. Eng. Chem. Res. 34, pp. 703-717, 1995.



- [31] E. Kastanaki, D. Vamvuka, P. Grammelis, E. Kakaras. *Thermogravimetric studies of the behavior of lignite–biomass blends during devolatilization*. Fuel Processing Technology, 77-78, pp. 159-165, 2002.
- [32] C. Espada. *Estudio termogravimétrico de la pirólisis del kenaf*. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Extremadura, 2010.
- [33] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón. *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 67, Issue 1, pp. 165-190, March 2003.
- [34] J.M. Encinar, J.F. González. *Pyrolysis of synthetic polymers and plastic waste. Kinetic study*. Fuel Processing Technology, Volume 89, Issue 7, pp. 678-686, July 2008.
- [35] G. Zheng, O. Faix, F. Till. *Thermal events occurring during the combustion of biomass residue*. Fuel, Volume 79, Issue 2, pp.181-193, 2000.
- [36] M. C. Rayo, S. Nogales-Delgado, J.F. González, S. Román. *Influence of the proportion of exhausted pulps and olive stone on the thermal decomposition of olive solid waste*. Proceedings of the IV International Congress on Energy and Environmental Management. Mérida, 25-27 de Mayo de 2011
- [37] Paul T. Williams, Serpil Besler. *The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor*. Fuel, Volume 72, Issue 2, pp. 151-159, February 1993.
- [38] M. J. Antal Jr., G.Vahegyi. *Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge*. Ind. Eng. Chem. Res. 34, pp. 703-717, 1995.
- [39] A. Bridgwater. *Progress in thermochemical biomass conversion*. IEA Bioenergy, Wiley-Blackwell, Cambridge, 2001.
- [40] María F. Gómez-Rico, Ignacio Martín-Gullón, Andrés Fullana, Juan A. Conesa, Rafael Font. *Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volumes 68-69, pp. 527-546, August 2003.
- [41] D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, P. Grammelis. *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomasa residuals mixtures with lignite*. Fuel, Volume 82, Issues 15-17, pp. 1949-1960, October-December 2003.
- [42] Gang Wang, Wen Li, Baoqing Li, Haokan Chen. *TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas*. Fuel, Volume 87, Issues 4-5, pp. 552-558, April 2008.
- [43] Song Hu, Andreas Jess, Minhou Xu. *Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models*. Fuel, Volume 86, Issues 17-18, pp. 2778-2788, December 2007.
- [44] Harald Jüntgen. *Review of the kinetics of pyrolysis and hydropyrolysis in relation to the chemical constitution of coal*. Fuel, Volume 63, Issues 6, pp. 731-737, June 1984.

- [45] Han-min Xiao, Xiao-qian Ma, Zhi-yi Lai. *Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal*. Applied Energy, Volume 86, Issue 9, September 2009, Pages 1741-1745.
- [46] A. Zabaniotou, O. Ionannidou, E. Antonakou, A. Lappas. *Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass*. Int. J. of Hydrogen Energy 33, pp. 2433-44, 2008.
- [47] Michael Jerry Antal Jr. *Mathematical modelling of biomass pyrolysis phenomena: Introduction*. Fuel, Volume 64, Issue 11, pp. 1483-1486, November 1985.
- [48] J.A. Conesa, R. Font, A. Fullana, J.A. Caballero. *Kinetic model for the combustion of tyre waste*. Fuel, Volume 77, pp. 1469-1475, 1998.
- [49] R. Font, A. Fullana, J. Conesa. *Kinetic models for the pyrolysis and combustion of two types of sewage sludge*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Volume 74, pp. 429-438, 2005.
- [50] S. Vyazovkin. *Model-free kinetics*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Volume 83, pp. 45-51, 2006.
- [51] Akinwale O. Aboyade, Thomas J. Hugo, Marion Carrier, Edson L. Meyer, Ralph Stahl, Johannes H. Knoetze, Johann F. Görgens. *Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere*. Thermochemica Acta, Volume 517, Issues 1-2, pp 81-89, 20 April 2011.
- [52] Nasrin Aghamohammadi, Nik Meriam Nik Sulaiman, Mohamed Kheireddine Aroua. *Combustion characteristics of biomass in SouthEast Asia*. Biomass and Bioenergy, Volume 35, Issue 9, pp. 3884-3890, October 2011.
- [53] Pfeiffer ThermoStar GDS301 T3. *Manual of instructions*.
- [54] T. Miranda, S. Román, J.I. Arranz, S. Rojas, J.F. González, I. Montero. *Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues*. Fuel Processing Technology, Volume 91, Issues 11, pp. 1459-1463, 2010.
- [55] M. Otero, C. Díez, L. F. Calvo, A. I. García, A. Morán. *Analysis of the co-combustion of sewage sludge and coal by TG-MS*. Biomass Bioenergy, 22, pp. 319-329, 2002.
- [56] T. Miranda, S. Román, S. Nogales-Delgado, J. I. Arranz, C.V. Rojas, I. Montero, J. F. González. *Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: Dilution as an effective way to reduce pollution*. Fuel Processing Technology. In press.
- [57] H. K. Chagger, A. Kendall, A. McDonald, M. Pourkashanian, A. Williams. *Formation of dioxins and other semi-volatile organic compounds in biomass combustion*. Applied Energy 60, pp. 101-114, 1998.

## ANEXOS

## ANEXO I. RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

### AI.I.I. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de pirolisis.

Tª [°C]	m <sub>0</sub> = 5 mg		m <sub>0</sub> = 10 mg		m <sub>0</sub> = 15 mg		m <sub>0</sub> = 20 mg	
	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
[°C]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
30	99,61	0,817	99,88	0,313	99,95	0,233	99,89	0,234
40	99,61	0,817	99,73	0,590	99,76	0,505	99,81	0,406
50	99,37	1,248	99,56	0,987	99,60	0,851	99,70	0,712
60	99,07	1,844	99,34	1,435	99,40	1,296	99,56	1,068
70	98,72	2,296	99,06	1,977	99,14	1,842	99,36	1,551
80	98,33	2,884	98,72	2,486	98,80	2,425	99,08	2,097
90	97,88	3,149	98,33	2,900	98,40	2,903	98,73	2,702
100	97,42	3,299	97,89	3,162	97,95	3,228	98,31	3,137
110	96,96	3,275	97,44	3,216	97,47	3,288	97,84	3,338
120	96,51	3,138	96,98	3,117	97,00	3,183	97,35	3,278
130	96,10	2,810	96,55	2,930	96,56	2,961	96,88	3,056
140	95,72	2,524	96,14	2,682	96,14	2,699	96,44	2,780
150	95,38	2,205	95,75	2,511	95,76	2,416	96,03	2,537
160	95,05	2,061	95,39	2,303	95,41	2,142	95,65	2,335
170	94,76	1,878	95,03	2,190	95,09	1,957	95,28	2,183
180	94,47	1,887	94,69	2,065	94,79	1,835	94,92	2,139
190	94,14	2,176	94,35	2,098	94,49	1,819	94,57	2,098
200	93,74	2,764	93,98	2,318	94,17	2,081	94,22	1,989
210	93,18	3,770	93,55	2,925	93,78	2,775	93,84	2,719
220	92,42	5,046	92,97	3,779	93,22	3,745	93,30	3,557
230	91,43	6,411	92,25	4,638	92,50	4,789	92,63	4,418
240	90,28	8,052	91,38	5,676	91,59	6,147	91,80	5,597
250	88,65	10,260	90,32	7,005	90,41	8,015	90,76	7,217
260	86,76	12,210	89,01	8,801	88,89	10,370	89,42	9,424
270	84,52	13,920	87,39	11,060	87,00	12,720	87,70	12,280
280	82,12	15,140	85,33	14,980	84,77	15,190	85,52	16,180
290	79,52	16,700	82,42	22,270	82,08	19,120	82,58	23,400
300	76,59	19,570	78,33	27,700	78,71	23,680	78,49	29,750
310	73,23	21,460	73,97	26,910	74,82	25,280	74,12	28,200
320	69,63	23,080	69,87	25,020	70,91	25,040	70,14	26,150
330	65,74	25,260	65,93	24,970	66,93	26,090	66,21	26,790
340	61,52	26,720	61,83	26,380	62,69	27,120	61,97	29,160
350	57,22	25,510	57,46	28,060	58,46	25,390	57,35	30,610
360	53,37	21,780	52,81	29,410	54,63	22,650	52,70	27,960
370	50,11	18,340	48,20	26,100	51,18	19,720	48,84	20,180
380	47,42	14,750	44,68	16,950	48,36	14,780	46,23	13,300
390	45,23	12,330	42,54	10,530	46,31	11,060	44,33	10,580
400	43,36	10,510	41,06	7,997	44,67	9,004	42,70	9,324

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

410	41,82	8,458	39,88	6,713	43,32	7,545	41,24	8,369
420	40,58	7,005	38,84	6,145	42,16	6,672	39,91	7,516
430	39,49	6,454	37,85	5,880	41,15	6,207	38,73	6,860
440	38,45	6,187	36,90	5,693	40,17	6,035	37,72	6,462
450	37,44	5,972	35,98	5,430	39,22	5,826	36,70	6,048
460	36,47	5,704	35,11	5,119	38,29	5,469	35,76	5,520
470	35,55	5,395	34,29	4,746	37,41	5,008	34,91	4,904
480	34,68	4,998	33,54	4,244	36,62	4,466	34,14	4,249
490	33,89	4,576	32,86	3,921	35,91	3,881	33,46	3,706
500	33,16	4,177	32,23	3,683	35,30	3,417	32,87	3,298
510	32,49	3,747	31,63	3,492	34,75	3,074	32,33	2,999
520	31,88	3,693	31,07	3,247	34,25	2,796	31,84	2,763
530	31,31	3,248	30,55	3,028	33,80	2,541	31,39	2,570
540	30,79	3,008	30,07	2,793	33,39	2,314	30,97	2,392
550	30,30	2,819	29,61	2,645	33,02	2,142	30,59	2,208
560	29,84	2,656	29,18	2,476	32,67	1,988	30,23	2,091
570	29,41	2,533	28,77	2,349	32,35	1,850	29,89	1,979
580	28,99	2,490	28,38	2,231	32,04	1,729	29,57	1,463
590	28,57	2,406	28,01	2,134	31,76	1,638	29,35	1,602
600	28,18	2,345	27,66	2,056	31,49	1,558	29,07	1,599
610	27,79	3,116	27,32	2,066	31,23	1,488	28,81	1,547
620	27,20	2,499	26,89	2,376	30,98	1,856	28,56	1,198
630	26,82	2,364	26,57	1,909	30,66	1,482	28,35	1,470
640	26,43	2,221	26,25	1,824	30,43	1,397	28,10	1,423
650	26,06	2,229	25,95	1,782	30,19	1,360	27,87	1,396
660	25,69	2,116	25,66	1,769	29,97	1,355	27,61	1,770
670	25,33	2,328	25,34	1,846	29,74	1,377	27,34	1,372
680	24,94	2,209	25,05	1,670	29,51	1,339	27,12	1,374
690	24,58	2,097	24,78	1,607	29,29	1,278	26,89	1,340
700	24,23	2,055	24,51	1,574	29,08	1,258	26,67	1,302
710	23,89	1,979	24,26	1,551	28,87	1,240	26,45	1,274
720	23,55	2,038	24,00	1,530	28,67	1,234	26,24	1,276
730	23,22	1,957	23,74	1,568	28,46	1,262	26,02	1,289
740	22,90	1,844	23,48	1,546	28,25	1,256	25,80	1,320
750	22,61	1,762	23,23	1,475	28,04	1,217	25,58	1,308
760	22,31	1,748	22,98	1,437	27,84	1,182	25,37	1,249
770	22,02	1,760	22,75	1,394	27,65	1,158	25,17	1,210
780	21,72	1,785	22,52	1,383	27,45	1,134	24,96	1,208
790	21,42	1,795	22,29	1,363	27,27	1,132	24,76	1,198
800	21,12	1,800	22,06	1,367	27,08	1,134	24,56	1,210

**Tabla AI.1.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de pirólisis variando la masa inicial de muestra.

**AI.II. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de combustión.**

	$m_0 = 5 \text{ mg}$		$m_0 = 10 \text{ mg}$		$m_0 = 15 \text{ mg}$		$m_0 = 20 \text{ mg}$	
$T^a$ [°C]	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$
[°C]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
25	99,53	1,05	99,95	0,4989	99,96	0,1222	99,93	0,2961
30	99,53	1,05	99,95	0,4989	99,96	0,1222	99,93	0,2961
35	99,53	1,05	99,95	0,4989	99,96	0,1222	99,93	0,2961
40	99,53	1,05	99,95	0,4989	99,96	0,1222	99,82	0,4195
45	99,53	1,05	99,71	0,7372	99,96	0,1222	99,75	0,5399
50	99,53	1,05	99,56	0,873	99,96	0,1222	99,67	0,6851
55	99,53	1,05	99,43	1,02	99,96	0,1222	99,59	0,8584
60	99,53	1,05	99,3	1,192	99,96	0,1222	99,49	1,047
65	99,53	1,05	99,16	1,393	99,96	0,1222	99,39	1,266
70	99,31	1,094	99,02	1,588	99,93	0,1163	99,27	1,489
75	99,14	1,207	98,87	1,8	99,91	0,1515	99,14	1,738
80	98,99	1,403	98,71	2,002	99,89	0,2126	98,98	2,006
85	98,84	1,534	98,54	2,204	99,87	0,2383	98,82	2,246
90	98,7	1,695	98,36	2,381	99,84	0,2882	98,64	2,458
95	98,54	1,853	98,17	2,559	99,81	0,3724	98,44	2,663
100	98,38	2,024	97,96	2,726	99,78	0,4698	98,23	2,815
105	98,21	2,18	97,75	2,852	99,74	0,5662	98,01	2,93
110	98,04	2,289	97,53	2,934	99,69	0,6779	97,78	2,994
115	97,87	2,367	97,31	2,983	99,64	0,8011	97,55	2,986
120	97,69	2,39	97,09	3,012	99,58	0,9066	97,33	2,924
125	97,51	2,412	96,86	3,018	99,51	1,011	97,11	2,825
130	97,34	2,436	96,64	3,043	99,43	1,112	96,89	2,714
135	97,16	2,408	96,41	3,071	99,35	1,229	96,68	2,603
140	96,99	2,396	96,17	3,145	99,25	1,356	96,49	2,485
145	96,81	2,384	95,93	3,174	99,15	1,534	96,29	2,4
150	96,64	2,317	95,68	3,086	99,03	1,732	96,1	2,345
155	96,47	2,275	95,44	2,967	98,89	1,919	95,92	2,316
160	96,31	2,265	95,21	2,858	98,74	2,049	95,73	2,294
165	96,13	2,186	94,99	2,738	98,58	2,127	95,54	2,265
170	95,97	2,088	94,77	2,613	98,42	2,16	95,36	2,272
175	95,81	2,128	94,57	2,501	98,24	2,17	95,16	2,404
180	95,64	2,082	94,37	2,425	98,07	2,191	94,95	2,534
185	95,49	2,013	94,17	2,403	97,89	2,255	94,74	2,496
190	95,32	2,114	93,97	2,343	97,7	2,33	94,53	2,577
195	95,15	2,184	93,77	2,348	97,51	2,426	94,31	2,678
200	94,96	2,275	93,57	2,42	97,3	2,556	94,08	2,816
205	94,77	2,441	93,37	2,501	97,08	2,669	93,83	3,117
210	94,56	2,713	93,15	2,647	96,85	2,902	93,56	3,418
215	94,31	3,029	92,92	2,881	96,59	3,25	93,26	3,824
220	94,04	3,399	92,66	3,258	96,3	3,659	92,93	4,232

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

225	93,74	3,853	92,37	3,761	95,97	4,128	92,56	4,61
230	93,39	4,306	92,03	4,306	95,6	4,667	92,17	5,06
235	93	4,857	91,65	4,685	95,18	5,353	91,74	5,519
240	92,56	5,638	91,25	5,068	94,69	6,271	91,27	6,106
245	92,04	6,611	90,82	5,748	94,12	7,389	90,76	6,779
250	91,44	7,707	90,32	6,799	93,47	8,653	90,19	7,552
255	90,75	8,964	89,72	7,968	92,7	10,25	89,56	8,494
260	89,94	10,4	89,03	9,358	91,8	11,98	88,87	9,567
265	89,03	11,67	88,24	10,72	90,77	13,82	88,09	10,74
270	88,02	13,11	87,33	11,52	89,6	15,73	87,22	12,16
275	86,9	14,43	86,41	12,03	88,3	17,61	86,25	13,83
280	85,69	15,74	85,44	13,98	86,87	19,56	85,14	15,98
285	84,38	17,41	84,24	17,61	85,31	21,9	83,87	19,17
290	82,94	19,23	82,73	22	83,58	24,73	82,35	23,23
295	81,36	21,23	80,91	26,39	81,64	27,95	80,51	28,07
300	79,64	22,98	78,74	30,56	79,46	30,86	78,28	33,09
305	77,79	24,5	76,32	32,78	77,13	32,45	75,76	35,87
310	75,85	25,6	73,81	32,99	74,75	33,04	73,16	35,81
315	73,83	26,55	71,35	31,91	72,35	33,73	70,66	34,15
320	71,74	27,48	68,97	30,69	69,87	35,12	68,29	32,02
325	69,57	28,44	66,67	29,88	67,26	36,83	66,04	30,37
330	67,32	28,85	64,39	29,55	64,51	37,03	63,87	29,29
335	65,07	28,12	62,12	29,31	61,82	34,02	61,75	28,93
340	62,92	26,35	59,86	28,93	59,5	29,7	59,64	29,43
345	60,93	24,11	57,65	28,57	57,45	26,36	57,47	30,41
350	59,12	21,75	55,46	28,69	55,58	24,07	55,23	31,01
355	57,47	19,47	53,24	28,97	53,89	21,85	52,97	30,63
360	55,98	17,27	51,02	28,03	52,35	19,33	50,75	28,75
365	54,65	14,85	48,94	25,08	50,97	16,79	48,74	24,65
370	53,5	12,48	47,13	21,43	49,76	14,14	47,09	19,81
375	52,52	10,45	45,56	17,66	48,73	11,81	45,8	15,23
380	51,7	8,739	44,23	14,38	47,85	9,82	44,76	11,63
385	50,99	7,584	43,13	11,41	47,09	8,341	43,93	9,232
390	50,36	6,937	42,24	9,027	46,42	7,438	43,22	8,031
395	49,76	6,652	41,51	7,57	45,81	6,852	42,54	8,022
400	49,18	6,568	40,88	6,919	45,23	6,654	41,86	11,67
405	48,61	6,578	40,28	6,744	44,66	6,812	41,03	19,35
410	48,04	6,838	39,7	6,862	44,07	7,198	39,33	24,58
415	47,45	7,233	39,11	7,182	43,45	7,564	37,54	21,69
420	46,82	7,75	38,49	7,638	42,83	8,02	36,37	16,32
425	46,16	8,477	37,85	8,266	42,17	8,833	35,36	14,11
430	45,43	9,411	37,16	9,173	41,46	11,72	34,43	12,96
435	44,64	10,31	36,43	12,4	40,59	16,43	33,54	12,15
440	43,8	11,17	35,48	16,55	39,36	18,8	32,69	11,5
445	42,9	11,99	34,25	18,15	38,18	17,65	31,86	10,93
450	41,95	13,36	33,16	16,92	37,14	15,29	31,05	10,44

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

455	40,94	16,78	32,16	15,79	36,24	13,46	30,27	9,958
460	39,66	20,25	31,18	14,9	35,41	12,48	29,51	9,514
465	38,18	21,52	30,25	13,88	34,61	12,08	28,78	9,078
470	36,82	21,64	29,37	13,02	33,82	11,87	28,08	8,81
475	35,45	22,25	28,5	12,6	33,04	11,49	27,39	8,66
480	33,99	22,72	27,61	12,65	32,28	10,91	26,71	8,474
485	32,51	23,13	26,69	13,21	31,56	10,29	26,06	8,248
490	30,97	23,68	25,68	13,42	30,86	9,692	25,42	8,107
495	29,42	23,38	24,71	12,82	30,19	9,215	24,78	7,945
500	27,92	22,56	23,8	12,15	29,53	8,829	24,17	7,782
505	26,48	21,87	22,91	11,66	28,9	8,636	23,57	7,613
510	25,04	21,39	22,05	11,3	28,26	8,583	22,98	7,435
515	23,6	20,85	21,2	10,97	27,62	8,476	22,41	7,306
520	22,18	20,32	20,37	10,77	26,98	8,346	21,84	7,215
525	20,72	19,84	19,53	10,81	26,35	8,236	21,28	7,097
530	19,27	19,36	18,68	10,78	25,72	8,138	20,72	6,95
535	17,8	18,71	17,84	10,5	25,09	8,027	20,18	6,814
540	16,34	17,89	17,02	10,1	24,46	7,934	19,64	6,704
545	14,88	16,97	16,22	9,754	23,83	7,912	19,11	6,609
550	13,44	15,7	15,43	9,517	23,19	7,84	18,57	6,509
555	12,07	14,5	14,66	9,325	22,56	7,703	18,05	6,428
560	10,78	13,09	13,89	9,175	21,92	7,652	17,53	6,37
565	9,572	11,81	13,13	9,074	21,29	7,64	17,01	6,296
570	8,466	10,08	12,37	8,981	20,64	7,635	16,49	6,237
575	7,496	7,975	11,61	8,861	19,99	7,654	15,97	6,191
580	6,715	5,739	10,86	8,759	19,33	7,699	15,46	6,126
585	6,186	3,571	10,12	8,707	18,67	7,688	14,94	6,06
590	5,866	2,435	9,366	8,623	18,01	7,513	14,43	6,002
595	5,624	1,964	8,625	8,485	17,37	7,616	13,92	5,949
600	5,431	1,745	7,891	8,327	16,7	7,856	13,41	5,9
605	5,265	1,572	7,162	8,184	16,02	7,912	12,91	5,836
610	5,116	1,338	6,436	8,014	15,33	7,903	12,4	5,775
615	5	1,027	5,708	7,735	14,65	7,847	11,9	5,714
620	4,919	0,8124	4,957	6,927	13,98	7,782	11,4	5,642
625	4,842	0,8299	4,256	5,932	13,3	7,714	10,9	5,575
630	4,764	0,8061	3,657	5,431	12,63	7,605	10,41	5,497
635	4,695	0,6367	3,105	5,051	11,96	7,46	9,922	5,437
640	4,647	0,4731	2,594	4,659	11,29	7,226	9,433	5,379
645	4,608	0,4851	2,13	3,696	10,63	6,951	8,951	5,268
650	4,559	0,5294	1,822	1,326	9,978	6,526	8,476	5,155
655	4,515	0,4583	1,737	0,4994	9,338	6,063	8,007	5,021
660	4,479	0,4553	1,692	0,3344	8,739	5,41	7,546	4,887
665	4,437	0,4988	1,66	0,2881	8,192	4,503	7,096	4,73
670	4,393	0,5533	1,631	0,2946	7,72	3,168	6,657	4,574
675	4,341	0,5966	1,604	0,2724	7,4	1,195	6,221	4,38
680	4,292	0,5786	1,579	0,2767	7,327	0,3317	5,795	4,145



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

685	4,242	0,5738	1,553	0,2868	7,295	0,2334	5,374	3,495
690	4,197	0,4709	1,528	0,289	7,272	0,2098	5,036	2,71
695	4,162	0,4187	1,502	0,3293	7,25	0,2101	4,745	2,035
700	4,126	0,4251	1,471	0,3284	7,23	0,1948	4,577	0,4168
705	4,092	0,3926	1,445	0,3137	7,213	0,1952	4,551	0,1947
710	4,059	0,3941	1,418	0,3024	7,195	0,1982	4,529	0,1867
715	4,027	0,3966	1,394	0,2839	7,177	0,1865	4,511	0,1754
720	3,993	0,3889	1,37	0,2861	7,162	0,1751	4,494	0,1797
725	3,962	0,3408	1,346	0,2607	7,147	0,1908	4,476	0,1931
730	3,936	0,3169	1,326	0,2532	7,13	0,1864	4,459	0,1788
735	3,909	0,3741	1,303	0,2608	7,115	0,1811	4,444	0,166
740	3,875	0,4609	1,283	0,2601	7,099	0,1829	4,43	0,1631
745	3,833	0,391	1,26	0,2689	7,084	0,194	4,416	0,1597
750	3,808	0,3924	1,238	0,2524	7,066	0,2041	4,403	0,1558
755	3,771	0,4335	1,218	0,2558	7,05	0,1976	4,389	0,1518
760	3,735	0,41	1,195	0,2583	7,033	0,2043	4,377	0,1484
765	3,703	0,3688	1,175	0,2554	7,016	0,2116	4,364	0,1527
770	3,675	0,406	1,153	0,2784	6,998	0,2147	4,351	0,151
775	3,63	0,5673	1,128	0,2827	6,98	0,2224	4,338	0,1496
780	3,585	0,4701	1,106	0,2805	6,961	0,2323	4,326	0,1509
785	3,549	0,4856	1,082	0,2861	6,942	0,2244	4,313	0,158
790	3,505	0,529	1,058	0,2862	6,923	0,2468	4,3	0,1598
795	3,461	0,5261	1,033	0,3115	6,9	0,2591	4,286	0,165
800	3,418	0,503	1,006	0,3128	6,879	0,2624	4,272	0,1715

**Tabla AI.2.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de combustión variando la masa inicial de muestra.

AI.II.I. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de pirolisis.

Tª [°C]	$\phi = 0,5-1 \text{ mm}$		$\phi = 1-2 \text{ mm}$		$\phi = 2-4 \text{ mm}$	
	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
30	99,89	0,234	99,89	0,2376	99,96	0,1304
40	99,81	0,4057	99,8	0,4639	99,89	0,2287
50	99,7	0,7119	99,68	0,7527	99,82	0,3514
60	99,56	1,068	99,53	1,12	99,74	0,5324
70	99,36	1,551	99,32	1,586	99,63	0,7541
80	99,08	2,097	99,04	2,12	99,49	0,9852
90	98,73	2,702	98,69	2,6	99,33	1,272
100	98,31	3,137	98,28	3,038	99,11	1,596
110	97,84	3,338	97,81	3,272	98,86	1,842
120	97,35	3,278	97,33	3,244	98,58	2,035
130	96,88	3,056	96,86	3,026	98,26	2,184
140	96,44	2,78	96,42	2,779	97,91	2,388
150	96,03	2,537	96,01	2,501	97,51	2,778
160	95,65	2,335	95,64	2,265	97,02	3,199
170	95,28	2,183	95,29	2,121	96,46	3,479
180	94,92	2,139	94,94	2,158	95,86	3,461
190	94,57	2,098	94,56	2,36	95,27	3,349
200	94,22	1,989	94,14	2,679	94,71	3,03
210	93,84	2,719	93,64	3,269	94,19	2,798
220	93,3	3,557	93,01	4,09	93,74	2,639
230	92,63	4,418	92,26	4,815	93,29	2,739
240	91,8	5,597	91,4	5,575	92,8	3,239
250	90,76	7,217	90,39	6,887	92,22	3,999
260	89,42	9,424	89,14	8,772	91,51	4,834
270	87,7	12,28	87,57	11,15	90,66	5,96
280	85,52	16,18	85,6	14,62	89,59	8,355
290	82,58	23,4	82,88	22,69	87,96	14,71
300	78,49	29,75	78,69	31,74	84,92	29,99
310	74,12	28,2	73,95	29,84	79,2	50,11
320	70,14	26,15	69,78	26,17	72,12	47,81
330	66,21	26,79	65,82	26,37	66,6	33,46
340	61,97	29,16	61,53	29,07	62,36	26,77
350	57,35	30,61	56,81	30,6	58,4	26,54
360	52,7	27,96	52,22	28,89	53,92	31,35
370	48,84	20,18	47,75	29,61	48,51	35,83
380	46,23	13,3	43,37	22,71	42,94	31,46
390	44,33	10,58	40,53	13,81	38,95	17,82
400	42,7	9,324	38,64	9,832	36,95	8,84
410	41,24	8,369	37,21	7,669	35,76	6,218
420	39,91	7,516	36,07	6,519	34,79	5,335
430	38,73	6,86	35,06	5,94	33,94	4,861

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

440	37,72	6,462	34,16	5,553	33,17	4,475
450	36,7	6,048	33,29	5,177	32,49	4,078
460	35,76	5,52	32,49	4,784	31,85	3,691
470	34,91	4,904	31,73	4,377	31,27	3,316
480	34,14	4,249	31,03	3,934	30,73	2,986
490	33,46	3,706	30,4	3,471	30,25	2,714
500	32,87	3,298	29,84	3,142	29,81	2,532
510	32,33	2,999	29,33	2,91	29,39	2,376
520	31,84	2,763	28,86	2,704	29	2,238
530	31,39	2,57	28,41	2,507	28,64	2,098
540	30,97	2,392	28,01	2,309	28,3	1,971
550	30,59	2,208	27,63	2,16	27,98	1,845
560	30,23	2,091	27,27	2,017	27,68	1,73
570	29,89	1,979	26,94	1,901	27,4	1,615
580	29,57	1,463	26,63	1,794	27,13	1,51
590	29,35	1,602	26,33	1,702	26,88	1,421
600	29,07	1,599	26,05	1,616	26,64	1,34
610	28,81	1,547	25,78	1,547	26,42	1,264
620	28,56	1,198	25,52	1,488	26,21	1,191
630	28,35	1,47	25,28	1,43	26,02	1,101
640	28,1	1,423	25,04	1,48	25,84	1,204
650	27,87	1,396	24,75	1,551	25,63	1,005
660	27,61	1,77	24,53	1,304	25,47	0,9288
670	27,34	1,372	24,32	1,291	25,32	0,9192
680	27,12	1,374	24,1	1,33	25,17	0,8452
690	26,89	1,34	23,88	1,234	25,04	0,7945
700	26,67	1,302	23,68	1,169	24,91	0,7555
710	26,45	1,274	23,49	1,145	24,78	0,7266
720	26,24	1,276	23,29	1,133	24,67	0,7104
730	26,02	1,289	23,1	1,149	24,55	0,6852
740	25,8	1,32	22,91	1,148	24,44	0,6717
750	25,58	1,308	22,72	1,13	24,33	0,6475
760	25,37	1,249	22,54	1,099	24,22	0,6255
770	25,17	1,21	22,36	1,068	24,12	0,5936
780	24,96	1,208	22,18	1,047	24,02	0,5621
790	24,76	1,198	22,01	1,018	23,93	0,5387
800	24,56	1,21	21,84	1,026	23,84	0,5246

**Tabla AI.3.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de pirólisis variando el tamaño de partícula.

**AI.II.II. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de combustión.**

Tª [°C]	$\phi = 0,5-1 \text{ mm}$		$\phi = 1-2 \text{ mm}$		$\phi = 2-4 \text{ mm}$	
	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
25	99,95	-0,03623	99,96	0,1374	99,98	-0,005366
30	99,97	-0,1749	99,96	0,1374	99,99	-0,1075
35	100	-0,3404	99,93	0,08146	100	-0,1892
40	100,1	-0,4135	99,91	0,2078	100	-0,187
45	100,1	-0,4094	99,88	0,3435	100,1	-0,1099
50	100,1	-0,2852	99,84	0,5263	100,1	0,02424
55	100,1	-0,08459	99,78	0,6949	100	0,2422
60	100,1	0,213	99,71	0,8983	100	0,5169
65	100,1	0,5948	99,62	1,127	99,96	0,7759
70	100,1	0,9771	99,52	1,363	99,89	1,072
75	99,97	1,373	99,4	1,621	99,8	1,384
80	99,85	1,701	99,27	1,877	99,69	1,668
85	99,71	1,999	99,11	2,168	99,55	1,98
90	99,55	2,256	98,94	2,45	99,39	2,295
95	99,38	2,434	98,74	2,691	99,21	2,638
100	99,19	2,569	98,53	2,931	99	2,978
105	99	2,64	98,3	3,145	98,76	3,303
110	98,8	2,655	98,05	3,32	98,49	3,613
115	98,6	2,633	97,8	3,415	98,2	3,822
120	98,4	2,57	97,53	3,43	97,9	3,871
125	98,2	2,495	97,27	3,408	97,6	3,806
130	98,01	2,416	97	3,357	97,3	3,672
135	97,82	2,347	96,74	3,274	97,01	3,465
140	97,63	2,287	96,48	3,18	96,74	3,214
145	97,45	2,25	96,23	3,055	96,48	2,952
150	97,27	2,267	95,98	2,899	96,25	2,689
155	97,08	2,328	95,75	2,705	96,03	2,4
160	96,88	2,396	95,54	2,446	95,85	2,104
165	96,67	2,409	95,34	2,168	95,68	1,843
170	96,47	2,36	95,17	1,898	95,53	1,599
175	96,27	2,264	95,02	1,693	95,41	1,432
180	96,08	2,233	94,89	1,568	95,29	1,346
185	95,88	2,316	94,76	1,547	95,18	1,369
190	95,67	2,415	94,62	1,591	95,06	1,474
195	95,46	2,532	94,49	1,677	94,93	1,635
200	95,24	2,639	94,34	1,728	94,78	1,853
205	95,01	2,726	94,19	1,904	94,61	2,158
210	94,77	2,866	94,02	2,302	94,41	2,559
215	94,52	3,067	93,81	2,746	94,18	3,074
220	94,25	3,313	93,56	3,226	93,9	3,664
225	93,97	3,568	93,27	3,647	93,57	4,193

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

230	93,66	3,831	92,95	4,018	93,21	4,64
235	93,34	4,124	92,6	4,424	92,81	5,049
240	92,98	4,507	92,22	4,94	92,38	5,598
245	92,6	4,968	91,8	5,54	91,9	6,346
250	92,17	5,62	91,32	6,397	91,35	7,483
255	91,7	6,47	90,77	7,462	90,7	9,541
260	91,15	7,507	90,14	8,666	89,82	10,94
265	90,51	8,854	89,41	10,15	88,96	11,94
270	89,76	10,4	88,56	11,77	87,97	13,87
275	88,89	12,48	87,59	13,83	86,81	16,25
280	87,85	15,2	86,46	16,39	85,49	18,85
285	86,56	19,42	85,11	19,72	83,95	22,23
290	84,9	25,62	83,49	24,19	82,16	25,71
295	82,73	32,3	81,52	28,87	80,11	28,6
300	80,1	35,59	79,2	33,05	77,89	30,35
305	77,44	34,09	76,64	35,33	75,6	30,87
310	75,05	30,63	73,98	35,76	73,3	31,06
315	72,91	27,85	71,35	34,88	70,97	31,64
320	70,88	26,74	68,78	33,88	68,55	32,9
325	68,86	26,93	66,26	33,43	65,99	34,8
330	66,79	28,04	63,72	33,72	63,27	36,34
335	64,59	29,81	61,13	34,64	60,46	36,71
340	62,23	31,92	58,47	36,45	57,69	35,72
345	59,72	34,02	55,68	38,21	55,09	34,26
350	57,06	35,18	52,83	37,46	52,69	32,47
355	54,36	34,44	50,23	33,06	50,51	29,95
360	51,82	30,6	48,07	27,52	48,57	26,21
365	49,69	24,69	46,27	22,8	46,91	22,06
370	48,04	18,09	44,8	18,8	45,5	18,45
375	46,87	13,23	43,58	15,36	44,32	15,63
380	45,95	9,918	42,54	12,38	43,28	13,29
385	45,21	7,922	41,67	10,09	42,35	11,23
390	44,59	6,86	40,93	8,212	41,51	9,426
395	44,02	6,327	40,29	7,093	40,79	7,758
400	43,48	6,249	39,7	6,609	40,16	6,863
405	42,93	6,415	39,14	6,698	39,57	7
410	42,39	6,809	38,55	7,343	38,96	7,84
415	41,8	7,577	37,92	9,235	38,28	10,39
420	41,17	8,406	37,15	13,25	37,39	13,97
425	40,49	9,246	36,07	15,11	36,27	15,42
430	39,76	9,987	35,07	14,22	35,26	14,25
435	38,99	10,76	34,2	12,81	34,36	12,85
440	38,19	11,76	33,38	12,2	33,54	11,84
445	37,32	12,61	32,57	12,12	32,78	11,02
450	36,41	12,64	31,74	12,08	32,05	10,43
455	35,56	12,02	30,92	11,63	31,35	9,99

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

460	34,74	11,35	30,14	10,95	30,67	9,611
465	33,97	10,83	29,39	10,45	30	9,334
470	33,21	10,47	28,66	10,1	29,34	9,106
475	32,47	10,21	27,94	9,826	28,68	8,907
480	31,74	10,04	27,22	9,627	28,03	8,739
485	31,01	9,999	26,51	9,428	27,38	8,59
490	30,26	10,09	25,8	9,219	26,73	8,442
495	29,51	10,3	25,11	9,026	26,08	8,28
500	28,72	10,24	24,42	8,802	25,44	8,063
505	27,96	9,895	23,74	8,542	24,81	7,843
510	27,22	9,473	23,08	8,319	24,19	7,67
515	26,52	9,02	22,43	8,153	23,58	7,497
520	25,84	8,496	21,79	8,005	22,98	7,36
525	25,2	8,14	21,16	7,895	22,38	7,249
530	24,58	7,921	20,53	7,828	21,79	7,153
535	23,96	7,731	19,9	7,772	21,19	7,072
540	23,36	7,594	19,27	7,699	20,61	6,993
545	22,76	7,492	18,65	7,624	20,02	6,892
550	22,16	7,416	18,03	7,558	19,44	6,8
555	21,56	7,357	17,41	7,47	18,87	6,726
560	20,97	7,291	16,8	7,386	18,3	6,666
565	20,38	7,249	16,18	7,316	17,74	6,598
570	19,78	7,2	15,57	7,226	17,18	6,527
575	19,19	7,134	14,97	7,142	16,62	6,456
580	18,6	7,069	14,37	7,071	16,07	6,381
585	18,01	6,996	13,77	6,992	15,52	6,288
590	17,42	6,91	13,17	6,907	14,98	6,188
595	16,84	6,838	12,58	6,828	14,45	6,092
600	16,26	6,772	12	6,732	13,92	5,988
605	15,67	6,739	11,42	6,659	13,4	5,89
610	15,09	6,66	10,85	6,596	12,88	5,777
615	14,51	6,467	10,27	6,517	12,38	5,658
620	13,93	6,343	9,703	6,419	11,89	5,556
625	13,36	6,199	9,134	6,254	11,4	5,436
630	12,79	6,072	8,571	6,081	10,91	5,254
635	12,23	5,913	8,017	5,854	10,44	5,004
640	11,69	5,793	7,473	5,612	9,977	4,772
645	11,15	5,704	6,945	5,281	9,532	4,436
650	10,63	5,663	6,431	4,757	9,11	4,071
655	10,11	5,583	5,944	3,717	8,717	3,5
660	9,607	5,468	5,521	1,999	8,349	2,125
665	9,112	5,364	5,411	0,2709	8,208	0,3525
670	8,627	5,259	5,381	0,2056	8,177	0,2098
675	8,148	5,144	5,36	0,1706	8,156	0,169
680	7,686	5,01	5,343	0,167	8,139	0,1545
685	7,234	4,857	5,326	0,1578	8,124	0,1432

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOTERMIGRIVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

690	6,804	4,625	5,312	0,1563	8,111	0,1325
695	6,391	4,44	5,297	0,1519	8,099	0,1265
700	5,993	4,176	5,284	0,1602	8,088	0,1277
705	5,613	3,873	5,269	0,1822	8,076	0,1305
710	5,258	3,144	5,252	0,1744	8,065	0,1389
715	4,982	1,343	5,238	0,1649	8,053	0,143
720	4,89	0,8667	5,224	0,1644	8,041	0,1416
725	4,777	1,045	5,211	0,1574	8,029	0,1494
730	4,675	0,8307	5,197	0,1748	8,016	0,1506
735	4,611	0,5712	5,182	0,1974	8,003	0,1454
740	4,566	0,4154	5,164	0,198	7,991	0,1477
745	4,533	0,3401	5,148	0,1807	7,979	0,1529
750	4,506	0,271	5,134	0,1744	7,965	0,1511
755	4,485	0,2207	5,119	0,1821	7,954	0,1601
760	4,468	0,2569	5,103	0,1764	7,938	0,1786
765	4,443	0,31	5,09	0,165	7,924	0,1717
770	4,416	0,2985	5,076	0,1731	7,91	0,1639
775	4,392	0,2743	5,061	0,1776	7,897	0,1672
780	4,369	0,2526	5,046	0,1782	7,882	0,1767
785	4,35	0,2241	5,031	0,1928	7,867	0,1898
790	4,331	0,24	5,014	0,2016	7,851	0,1995
795	4,31	0,2407	4,998	0,2041	7,834	0,2049
800	4,291	0,2325	4,981	0,2084	7,817	0,2123

**Tabla AI.4.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de combustión variando el tamaño de partícula.

**AI.III.I. Efecto del caudal de agente en el proceso de pirolisis.**

Tª [°C]	Q <sub>N2</sub> = 25 ml/min		Q <sub>N2</sub> = 50 ml/min		Q <sub>N2</sub> = 100 ml/min		Q <sub>N2</sub> = 200 ml/min	
	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
30	99,96	0,1469	99,89	0,234	99,91	0,3012	99,92	0,3495
40	99,86	0,3265	99,81	0,4057	99,74	0,4863	99,7	0,4735
50	99,75	0,6148	99,7	0,7119	99,59	0,776	99,56	0,7273
60	99,6	1,007	99,56	1,068	99,41	1,171	99,39	1,087
70	99,4	1,442	99,36	1,551	99,17	1,667	99,17	1,574
80	99,15	2,029	99,08	2,097	98,87	2,239	98,89	2,144
90	98,79	2,603	98,73	2,702	98,49	2,8	98,53	2,721
100	98,38	2,99	98,31	3,137	98,05	3,22	98,11	3,194
110	97,93	3,153	97,84	3,338	97,57	3,394	97,63	3,434
120	97,47	3,056	97,35	3,278	97,07	3,347	97,14	3,397
130	97,04	2,792	96,88	3,056	96,6	3,132	96,67	3,151
140	96,64	2,523	96,44	2,78	96,16	2,92	96,23	2,868
150	96,27	2,307	96,03	2,537	95,74	2,642	95,82	2,631
160	95,93	2,071	95,65	2,335	95,36	2,363	95,45	2,306
170	95,61	1,989	95,28	2,183	95	2,13	95,11	2,093
180	95,28	2,075	94,92	2,139	94,67	2,037	94,79	1,929
190	94,92	2,232	94,57	2,098	94,33	2,014	94,48	1,885
200	94,52	2,483	94,22	1,989	93,98	2,224	94,14	2,234
210	94,06	3,004	93,84	2,719	93,57	2,795	93,71	2,93
220	93,48	3,798	93,3	3,557	93,02	3,719	93,13	3,89
230	92,77	4,588	92,63	4,418	92,3	4,708	92,38	4,869
240	91,92	5,609	91,8	5,597	91,42	5,943	91,46	6,038
250	90,86	7,224	90,76	7,217	90,29	7,703	90,31	7,845
260	89,51	9,46	89,42	9,424	88,85	9,96	88,83	10,13
270	87,77	12,26	87,7	12,28	87,03	12,42	86,97	12,61
280	85,55	16,45	85,52	16,18	84,85	15,24	84,74	15,28
290	82,43	25,66	82,58	23,4	82,18	19,63	82,06	19,01
300	77,67	33,87	78,49	29,75	78,78	24,38	78,77	22,63
310	72,89	28,49	74,12	28,2	74,88	25,93	75,13	23,94
320	68,94	25,1	70,14	26,15	70,92	26,04	71,37	24,94
330	65,1	25,69	66,21	26,79	66,85	27,15	67,34	27,23
340	60,95	27,86	61,97	29,16	62,5	28,88	62,87	29,81
350	56,48	28,91	57,35	30,61	57,93	28,97	58,12	29,66
360	52,03	26,49	52,7	27,96	53,51	26,26	53,71	25,12
370	48,35	18,72	48,84	20,18	49,66	21,66	50,13	19,17
380	45,95	12,16	46,23	13,3	46,6	16,27	47,4	14,68
390	44,2	9,692	44,33	10,58	44,27	12,59	45,17	12,67
400	42,72	8,308	42,7	9,324	42,37	10,61	43,15	11,76
410	41,44	7,22	41,24	8,369	40,75	9,078	41,28	10,56
420	40,29	6,646	39,91	7,516	39,35	7,892	39,63	9,251
430	39,2	6,339	38,73	6,86	38,11	7,096	38,19	8,259



**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

440	38,16	5,985	37,72	6,462	36,98	6,473	36,91	7,391
450	37,3	5,506	36,7	6,048	35,96	5,989	35,74	6,728
460	36,5	4,979	35,76	5,52	35,05	5,535	34,68	6,191
470	35,72	4,415	34,91	4,904	34,18	5,04	33,72	5,642
480	35	3,893	34,14	4,249	33,41	4,46	32,85	4,95
490	34,36	3,424	33,46	3,706	32,73	3,796	32,1	4,192
500	33,78	3,098	32,87	3,298	32,14	3,284	31,48	3,497
510	33,25	2,847	32,33	2,999	31,64	2,814	30,96	2,908
520	32,77	2,616	31,84	2,763	31,2	2,385	30,53	2,399
530	32,34	2,436	31,39	2,57	30,83	2,049	30,18	1,974
540	31,93	2,288	30,97	2,392	30,51	1,776	29,89	1,645
550	31,56	2,172	30,59	2,208	30,23	1,587	29,64	1,398
560	31,21	2,05	30,23	2,091	29,97	1,411	29,43	1,21
570	30,87	1,96	29,89	1,979	29,75	1,274	29,25	1,06
580	30,56	1,856	29,57	1,463	29,54	1,158	29,08	0,9401
590	30,26	1,775	29,35	1,602	29,35	1,104	28,94	0,8493
600	29,96	1,701	29,07	1,599	29,17	1,032	28,8	0,7885
610	29,68	1,633	28,81	1,547	29,01	0,9605	28,68	0,7631
620	29,42	1,577	28,56	1,198	28,85	1,134	28,54	0,9202
630	29,16	1,533	28,35	1,47	28,65	0,9663	28,41	0,7246
640	28,91	1,496	28,1	1,423	28,49	0,9066	28,29	0,7252
650	28,66	1,468	27,87	1,396	28,35	0,8674	28,17	0,695
660	28,42	1,655	27,61	1,77	28,21	0,8457	28,05	0,7017
670	28,09	1,681	27,34	1,372	28,07	0,8281	27,94	0,6827
680	27,85	1,501	27,12	1,374	27,93	0,8284	27,82	0,6982
690	27,6	1,461	26,89	1,34	27,79	0,8229	27,71	0,686
700	27,36	1,424	26,67	1,302	27,65	0,8348	27,6	0,6394
710	27,12	1,401	26,45	1,274	27,51	0,7886	27,49	0,5874
720	26,89	1,392	26,24	1,276	27,38	0,7796	27,4	0,5657
730	26,66	1,409	26,02	1,289	27,26	0,7336	27,31	0,5414
740	26,42	1,443	25,8	1,32	27,14	0,6879	27,22	0,5069
750	26,18	1,475	25,58	1,308	27,03	0,6738	27,13	0,4794
760	25,93	1,526	25,37	1,249	26,92	0,667	27,05	0,4586
770	25,68	1,491	25,17	1,21	26,81	0,6479	26,98	0,4341
780	25,43	1,465	24,96	1,208	26,7	0,6388	26,91	0,388
790	25,19	1,475	24,76	1,198	26,6	0,5868	26,85	0,3557
800	24,94	1,496	24,56	1,21	26,49	0,6071	26,79	0,3501

**Tabla AI.5.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de pirólisis variando el caudal de nitrógeno.

AI.III.II. Efecto del caudal de agente en el proceso de combustión.

	Q <sub>aire</sub> = 25 ml/min		Q <sub>aire</sub> = 50 ml/min		Q <sub>aire</sub> = 100 ml/min		Q <sub>aire</sub> = 200 ml/min	
T <sup>±</sup> [°C]	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
[°C]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
25	99,93	0,02944	99,95	-0,03623	99,96	0,1222	99,91	0,2676
30	99,93	0,02944	99,97	-0,1749	99,96	0,1222	99,91	0,2676
35	99,93	-0,08883	100	-0,3404	99,96	0,1222	99,91	0,2676
40	99,95	-0,1484	100,1	-0,4135	99,96	0,1222	99,84	0,2965
45	99,97	-0,1139	100,1	-0,4094	99,96	0,1222	99,79	0,3372
50	99,98	0,02373	100,1	-0,2852	99,96	0,1222	99,75	0,4116
55	99,96	0,2667	100,1	-0,08459	99,96	0,1222	99,7	0,5098
60	99,93	0,5489	100,1	0,213	99,96	0,1222	99,65	0,6021
65	99,87	0,9274	100,1	0,5948	99,96	0,1222	99,59	0,7859
70	99,78	1,342	100,1	0,9771	99,93	0,1163	99,51	1,021
75	99,66	1,716	99,97	1,373	99,91	0,1515	99,42	1,187
80	99,52	2,074	99,85	1,701	99,89	0,2126	99,32	1,414
85	99,35	2,385	99,71	1,999	99,87	0,2383	99,2	1,684
90	99,16	2,658	99,55	2,256	99,84	0,2882	99,07	1,893
95	98,95	2,889	99,38	2,434	99,81	0,3724	98,92	2,101
100	98,72	3,063	99,19	2,569	99,78	0,4698	98,76	2,284
105	98,48	3,168	99	2,64	99,74	0,5662	98,58	2,456
110	98,24	3,191	98,8	2,655	99,69	0,6779	98,39	2,564
115	98	3,148	98,6	2,633	99,64	0,8011	98,2	2,588
120	97,76	3,06	98,4	2,57	99,58	0,9066	98,01	2,58
125	97,52	2,961	98,2	2,495	99,51	1,011	97,81	2,549
130	97,3	2,864	98,01	2,416	99,43	1,112	97,62	2,483
135	97,07	2,774	97,82	2,347	99,35	1,229	97,43	2,424
140	96,85	2,716	97,63	2,287	99,25	1,356	97,25	2,402
145	96,64	2,656	97,45	2,25	99,15	1,534	97,06	2,351
150	96,42	2,568	97,27	2,267	99,03	1,732	96,87	2,253
155	96,22	2,449	97,08	2,328	98,89	1,919	96,7	2,184
160	96,02	2,307	96,88	2,396	98,74	2,049	96,52	2,12
165	95,83	2,15	96,67	2,409	98,58	2,127	96,35	2,039
170	95,65	1,962	96,47	2,36	98,42	2,16	96,18	1,961
175	95,5	1,741	96,27	2,264	98,24	2,17	96,02	1,867
180	95,36	1,555	96,08	2,233	98,07	2,191	95,87	1,768
185	95,23	1,496	95,88	2,316	97,89	2,255	95,72	1,703
190	95,1	1,59	95,67	2,415	97,7	2,33	95,58	1,707
195	94,96	1,767	95,46	2,532	97,51	2,426	95,43	1,779
200	94,8	1,962	95,24	2,639	97,3	2,556	95,27	1,937
205	94,63	2,209	95,01	2,726	97,08	2,669	95,1	2,186
210	94,43	2,549	94,77	2,866	96,85	2,902	94,9	2,507
215	94,2	2,997	94,52	3,067	96,59	3,25	94,67	2,89
220	93,93	3,425	94,25	3,313	96,3	3,659	94,41	3,273

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

225	93,63	3,844	93,97	3,568	95,97	4,128	94,12	3,651
230	93,3	4,279	93,66	3,831	95,6	4,667	93,8	3,982
235	92,93	4,794	93,34	4,124	95,18	5,353	93,46	4,337
240	92,52	5,391	92,98	4,507	94,69	6,271	93,08	4,875
245	92,05	6,164	92,6	4,968	94,12	7,389	92,66	5,598
250	91,52	7,098	92,17	5,62	93,47	8,653	92,17	6,344
255	90,92	8,25	91,7	6,47	92,7	10,25	91,62	7,393
260	90,22	9,593	91,15	7,507	91,8	11,98	90,99	8,67
265	89,42	11,03	90,51	8,854	90,77	13,82	90,25	10,03
270	88,51	12,68	89,76	10,4	89,6	15,73	89,41	11,66
275	87,49	14,43	88,89	12,48	88,3	17,61	88,45	13,48
280	86,32	16,6	87,85	15,2	86,87	19,56	87,35	15,92
285	84,98	19,39	86,56	19,42	85,31	21,9	86,05	19,21
290	83,42	22,64	84,9	25,62	83,58	24,73	84,48	23,35
295	81,6	26,32	82,73	32,3	81,64	27,95	82,58	28,45
300	79,54	29,25	80,1	35,59	79,46	30,86	80,33	32,69
305	77,3	31,02	77,44	34,09	77,13	32,45	77,81	35,17
310	74,99	31,39	75,05	30,63	74,75	33,04	75,2	35,34
315	72,71	30,76	72,91	27,85	72,35	33,73	72,66	34,1
320	70,47	30,02	70,88	26,74	69,87	35,12	70,22	32,88
325	68,27	29,73	68,86	26,93	67,26	36,83	67,83	32,3
330	66,04	29,95	66,79	28,04	64,51	37,03	65,45	32,19
335	63,77	30,3	64,59	29,81	61,82	34,02	63,07	32,12
340	61,47	30,23	62,23	31,92	59,5	29,7	60,71	32,04
345	59,2	29,55	59,72	34,02	57,45	26,36	58,38	32,24
350	57	28,58	57,06	35,18	55,58	24,07	56,04	32,47
355	54,88	27,47	54,36	34,44	53,89	21,85	53,72	31,64
360	52,83	25,85	51,82	30,6	52,35	19,33	51,48	29,13
365	50,93	23,68	49,69	24,69	50,97	16,79	49,45	25,07
370	49,2	20,66	48,04	18,09	49,76	14,14	47,75	19,61
375	47,72	17,27	46,87	13,23	48,73	11,81	46,42	14,69
380	46,55	13,81	45,95	9,918	47,85	9,82	45,42	10,68
385	45,61	10,79	45,21	7,922	47,09	8,341	44,64	8,143
390	44,83	8,407	44,59	6,86	46,42	7,438	44	6,842
395	44,17	6,839	44,02	6,327	45,81	6,852	43,43	6,267
400	43,6	5,95	43,48	6,249	45,23	6,654	42,88	6,208
405	43,09	5,425	42,93	6,415	44,66	6,812	42,33	6,613
410	42,62	5,224	42,39	6,809	44,07	7,198	41,74	7,776
415	42,16	5,347	41,8	7,577	43,45	7,564	41,06	10,37
420	41,69	5,721	41,17	8,406	42,83	8,02	40,2	15,91
425	41,2	6,171	40,49	9,246	42,17	8,833	38,91	19,71
430	40,68	6,681	39,76	9,987	41,46	11,72	37,6	19,3
435	40,13	7,233	38,99	10,76	40,59	16,43	36,51	16,72
440	39,56	7,679	38,19	11,76	39,36	18,8	35,54	14,9
445	38,96	8,022	37,32	12,61	38,18	17,65	34,65	13,55
450	38,35	8,376	36,41	12,64	37,14	15,29	33,82	12,66

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

455	37,73	9,041	35,56	12,02	36,24	13,46	33,02	12,02
460	37,06	9,947	34,74	11,35	35,41	12,48	32,23	11,59
465	36,34	10,33	33,97	10,83	34,61	12,08	31,45	11,28
470	35,64	10,15	33,21	10,47	33,82	11,87	30,68	11,08
475	34,96	10,04	32,47	10,21	33,04	11,49	29,9	10,98
480	34,28	10,02	31,74	10,04	32,28	10,91	29,11	10,96
485	33,59	9,835	31,01	9,999	31,56	10,29	28,32	10,96
490	32,92	9,397	30,26	10,09	30,86	9,692	27,52	11,02
495	32,28	9,09	29,51	10,3	30,19	9,215	26,7	11,18
500	31,63	8,917	28,72	10,24	29,53	8,829	25,87	11,49
505	30,99	8,688	27,96	9,895	28,9	8,636	25	11,73
510	30,36	8,414	27,22	9,473	28,26	8,583	24,13	11,76
515	29,73	8,125	26,52	9,02	27,62	8,476	23,26	11,93
520	29,12	7,872	25,84	8,496	26,98	8,346	22,34	11,5
525	28,52	7,697	25,2	8,14	26,35	8,236	21,53	10,57
530	27,91	7,602	24,58	7,921	25,72	8,138	20,75	10,21
535	27,31	7,521	23,96	7,731	25,09	8,027	19,97	9,979
540	26,71	7,418	23,36	7,594	24,46	7,934	19,2	9,817
545	26,12	7,284	22,76	7,492	23,83	7,912	18,43	9,67
550	25,53	7,161	22,16	7,416	23,19	7,84	17,66	9,545
555	24,95	7,052	21,56	7,357	22,56	7,703	16,89	9,442
560	24,37	6,939	20,97	7,291	21,92	7,652	16,13	9,344
565	23,8	6,845	20,38	7,249	21,29	7,64	15,36	9,242
570	23,23	6,763	19,78	7,2	20,64	7,635	14,6	9,146
575	22,67	6,67	19,19	7,134	19,99	7,654	13,84	9,045
580	22,11	6,605	18,6	7,069	19,33	7,699	13,08	8,912
585	21,55	6,541	18,01	6,996	18,67	7,688	12,33	8,796
590	20,99	6,455	17,42	6,91	18,01	7,513	11,58	8,626
595	20,44	6,402	16,84	6,838	17,37	7,616	10,83	8,366
600	19,89	6,356	16,26	6,772	16,7	7,856	10,08	8,067
605	19,35	6,309	15,67	6,739	16,02	7,912	9,34	7,704
610	18,81	6,27	15,09	6,66	15,33	7,903	8,614	7,376
615	18,28	6,232	14,51	6,467	14,65	7,847	7,904	6,971
620	17,74	6,21	13,93	6,343	13,98	7,782	7,211	6,448
625	17,21	6,186	13,36	6,199	13,3	7,714	6,518	5,549
630	16,68	6,16	12,79	6,072	12,63	7,605	5,849	3,743
635	16,16	6,141	12,23	5,913	11,96	7,46	5,523	0,3994
640	15,63	6,107	11,69	5,793	11,29	7,226	5,476	0,2819
645	15,11	6,069	11,15	5,704	10,63	6,951	5,443	0,2563
650	14,59	6,048	10,63	5,663	9,978	6,526	5,415	0,2714
655	14,07	6,016	10,11	5,583	9,338	6,063	5,386	0,2992
660	13,55	5,988	9,607	5,468	8,739	5,41	5,355	0,3036
665	13,04	5,958	9,112	5,364	8,192	4,503	5,328	0,2911
670	12,53	5,896	8,627	5,259	7,72	3,168	5,301	0,3202
675	12,02	5,831	8,148	5,144	7,4	1,195	5,271	0,3314
680	11,51	5,743	7,686	5,01	7,327	0,3317	5,242	0,3431

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

685	11,02	5,638	7,234	4,857	7,295	0,2334	5,211	0,3679
690	10,52	5,523	6,804	4,625	7,272	0,2098	5,178	0,3819
695	10,04	5,334	6,391	4,44	7,25	0,2101	5,145	0,3828
700	9,561	5,097	5,993	4,176	7,23	0,1948	5,112	0,3799
705	9,104	4,804	5,613	3,873	7,213	0,1952	5,08	0,3643
710	8,665	4,544	5,258	3,144	7,195	0,1982	5,05	0,3112
715	8,245	4,148	4,982	1,343	7,177	0,1865	5,028	0,2533
720	7,847	3,545	4,89	0,8667	7,162	0,1751	5,008	0,2283
725	7,495	2,132	4,777	1,045	7,147	0,1908	4,989	0,2025
730	7,357	0,5735	4,675	0,8307	7,13	0,1864	4,974	0,18
735	7,306	0,3689	4,611	0,5712	7,115	0,1811	4,959	0,1766
740	7,271	0,2809	4,566	0,4154	7,099	0,1829	4,944	0,1693
745	7,246	0,2283	4,533	0,3401	7,084	0,194	4,931	0,1646
750	7,225	0,2036	4,506	0,271	7,066	0,2041	4,917	0,1621
755	7,207	0,1785	4,485	0,2207	7,05	0,1976	4,904	0,1527
760	7,191	0,1682	4,468	0,2569	7,033	0,2043	4,891	0,1581
765	7,177	0,1646	4,443	0,31	7,016	0,2116	4,878	0,1658
770	7,163	0,1651	4,416	0,2985	6,998	0,2147	4,864	0,1769
775	7,148	0,1733	4,392	0,2743	6,98	0,2224	4,849	0,1858
780	7,133	0,1823	4,369	0,2526	6,961	0,2323	4,833	0,1943
785	7,117	0,1869	4,35	0,2241	6,942	0,2244	4,817	0,1865
790	7,101	0,1825	4,331	0,24	6,923	0,2468	4,802	0,1993
795	7,086	0,1749	4,31	0,2407	6,9	0,2591	4,784	0,2067
800	7,072	0,1751	4,291	0,2325	6,879	0,2624	4,767	0,2037

**Tabla AI.6.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de combustión variando el caudal de aire.

AI.IV.I. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de pirolisis.

Tª [°C]	$\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 60 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	
	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt	m/m <sub>0</sub>	d(m/m <sub>0</sub> )/dt
[°C]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]	[%]	[%/min]
30	99,67	0,2226	99,83	0,1767	99,97	0,198	99,77	0,4336	99,89	0,234
40	99,15	0,2922	99,63	0,2912	99,7	0,3798	99,77	0,4336	99,81	0,4057
50	98,5	0,06966	99,3	0,4324	99,46	0,6172	99,55	0,6594	99,7	0,7119
60	97,84	0,3381	98,78	0,5347	99,12	0,8939	99,32	0,9906	99,56	1,068
70	97,15	0,3343	98,19	0,5677	98,65	1,158	99,03	1,376	99,36	1,551
80	96,54	0,2933	97,63	0,5705	98,04	1,299	98,67	1,794	99,08	2,097
100	95,56	0,209	97,08	0,537	97,37	1,26	98,23	2,126	98,73	2,702
110	95,2	0,1655	96,58	0,4781	96,74	1,114	97,73	2,28	98,31	3,137
120	94,9	0,1489	96,14	0,4103	96,2	0,9308	97,21	2,246	97,84	3,338
130	94,63	0,1398	95,76	0,3471	95,78	0,7576	96,71	2,042	97,35	3,278
140	94,38	0,1206	95,43	0,309	95,44	0,5982	96,25	1,824	96,88	3,056
150	94,15	0,1221	95,13	0,2836	95,18	0,488	95,83	1,59	96,44	2,78
160	93,89	0,1427	94,86	0,2609	94,95	0,4589	95,46	1,395	96,03	2,537
170	93,55	0,2049	94,61	0,2476	94,74	0,4324	95,12	1,257	95,65	2,335
180	93,06	0,2978	94,37	0,2707	94,51	0,4814	94,81	1,183	95,28	2,183
190	92,37	0,3942	94,07	0,3483	94,24	0,6117	94,51	1,148	94,92	2,139
200	91,5	0,5024	93,65	0,4933	93,88	0,8401	94,21	1,266	94,57	2,098
210	90,4	0,6177	93,07	0,6649	93,38	1,193	93,86	1,586	94,22	1,989
230	87,32	0,9452	92,32	0,8558	91,83	1,947	93,4	2,178	93,84	2,719
250	82,58	1,539	91,37	1,064	90,75	2,48	91,98	3,722	93,3	3,557
260	79,12	1,874	90,18	1,333	89,35	3,232	90,94	4,906	92,63	4,418
270	75,36	1,834	88,69	1,693	87,55	4,117	89,57	6,593	90,76	7,217
280	71,72	1,791	86,78	2,208	82,73	5,928	87,74	8,626	89,42	9,424
290	68,02	1,925	84,22	3,128	79,6	6,983	82,62	13,05	87,7	12,28
300	63,94	2,118	76,6	4,033	76,1	7,371	79,2	15,62	85,52	16,18
310	59,66	2,088	72,7	3,755	72,47	7,489	75,36	16,36	82,58	23,4
320	55,64	1,935	68,95	3,755	64,57	8,765	67,38	17,65	78,49	29,75
330	51,64	2,078	60,74	4,417	60,18	8,712	62,83	19,69	74,12	28,2
350	45,06	1,051	56,25	4,537	56,16	7,283	58,04	18,63	66,21	26,79
360	43,16	0,8575	51,64	4,65	52,79	6,283	53,92	14,81	61,97	29,16
370	41,54	0,7491	44,67	2,066	49,91	5,056	50,59	11,95	57,35	30,61
380	40,09	0,6919	42,83	1,636	47,71	3,787	47,98	8,91	48,84	20,18
390	38,75	0,638	39,97	1,246	45,99	3,13	46,03	6,791	44,33	10,58
400	37,51	0,5853	38,78	1,118	44,54	2,633	44,48	5,664	42,7	9,324
410	36,37	0,5483	37,71	1,015	43,28	2,38	43,17	4,797	41,24	8,369
420	35,3	0,5113	36,73	0,9267	42,12	2,222	41,03	3,888	39,91	7,516
430	34,29	0,4756	35,81	0,9016	41,02	2,161	40,12	3,695	38,73	6,86
450	32,58	0,3639	34,91	0,8908	39,96	2,111	39,22	3,548	37,72	6,462
460	31,92	0,3131	33,32	0,6647	38,93	2,002	38,36	3,359	36,7	6,048
470	31,35	0,2458	32,71	0,5629	37,95	1,849	37,55	3,152	35,76	5,52
480	30,89	0,2088	32,18	0,4793	37,07	1,671	36,79	2,892	34,91	4,904

**ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.**

490	30,5	0,1774	31,73	0,4157	36,28	1,433	36,09	2,578	34,14	4,249
500	30,18	0,1497	31,34	0,3641	35,61	1,21	35,48	2,282	33,46	3,706
510	29,9	0,1406	31	0,3177	35,04	1,039	34,93	2,043	32,87	3,298
520	29,64	0,1144	30,69	0,2903	34,55	0,9113	34,43	1,832	32,33	2,999
530	29,42	0,104	30,42	0,2646	34,12	0,7864	33,99	1,644	31,84	2,763
540	29,21	0,09458	30,17	0,2406	33,74	0,7129	33,6	1,481	31,39	2,57
550	29,03	0,08505	29,94	0,2189	33,4	0,6413	33,25	1,343	30,97	2,392
560	28,86	0,08399	29,73	0,2104	33,09	0,5794	32,92	1,223	30,59	2,208
570	28,69	0,07955	29,53	0,1899	32,81	0,5276	32,62	1,125	30,23	2,091
580	28,54	0,07133	29,35	0,1694	32,55	0,4905	32,35	1,03	29,89	1,979
590	28,35	0,07475	29,18	0,1608	32,31	0,4564	32,09	0,9497	29,57	1,463
600	28,2	0,08063	29,02	0,151	32,09	0,4162	31,86	0,8895	29,35	1,602
610	28,05	0,07056	28,87	0,1453	31,88	0,3925	31,64	0,8354	29,07	1,599
620	27,91	0,07029	28,67	0,1393	31,69	0,3703	31,44	0,7184	28,81	1,547
630	27,77	0,06261	28,53	0,1366	31,51	0,3471	31,25	0,8168	28,56	1,198
640	27,63	0,07253	28,38	0,1349	31,34	0,3267	31	0,73	28,35	1,47
650	27,5	0,06277	28,25	0,1321	31,18	0,3146	30,81	0,7183	28,1	1,423
660	27,37	0,06383	28,12	0,1313	31,02	0,2986	30,64	0,6989	27,87	1,396
670	27,25	0,06519	27,99	0,117	30,88	0,2876	30,46	0,6831	27,61	1,77
680	27,12	0,05754	27,87	0,1185	30,73	0,2801	30,28	0,7289	27,34	1,372
690	27	0,05354	27,75	0,1125	30,59	0,2916	30,11	0,6737	27,12	1,374
700	26,88	0,05735	27,64	0,1023	30,32	0,2836	29,94	0,6651	26,89	1,34
710	26,76	0,04887	27,54	0,09842	30,17	0,3039	29,77	0,6592	26,67	1,302
720	26,66	0,05575	27,43	0,1008	29,75	0,2552	29,61	0,6723	26,45	1,274
730	26,55	0,05409	27,34	0,09861	29,62	0,25	29,44	0,6489	26,24	1,276
740	26,45	0,0463	27,24	0,0985	29,5	0,2381	29,13	0,5944	25,8	1,32
750	26,35	0,04933	27,15	0,07634	29,37	0,2362	28,98	0,5639	25,58	1,308
760	26,25	0,04859	27,06	0,08455	29,26	0,2296	28,84	0,5529	25,37	1,249
770	26,15	0,05037	26,98	0,0787	29,14	0,223	28,7	0,5363	25,17	1,21
780	26,05	0,05098	26,9	0,08364	29,04	0,2113	28,57	0,5279	24,96	1,208
790	25,95	0,05104	26,82	0,08701	28,93	0,2052	28,44	0,5243	24,76	1,198
800	25,84	0,05383	26,74	0,07006	28,83	0,2108	28,31	0,5071	24,56	1,21

**Tabla AI.7.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de pirólisis variando la velocidad de calentamiento.

AI.IV.II. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de combustión.

	$\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$		$\beta = 60 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$	
$T^a \text{ }^{\circ}\text{C}$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$	$m/m_0$	$d(m/m_0)/dt$
$^{\circ}\text{C}$	$[\%]$	$[\%/min]$	$[\%]$	$[\%/min]$	$[\%]$	$[\%/min]$	$[\%]$	$[\%/min]$	$[\%]$	$[\%/min]$
25	99,72	0,3059	99,97	0,01509	99,92	0,1971	99,95	0,08947	99,96	0,1222
30	99,72	0,3059	99,97	0,001261	99,86	-0,00887	99,94	0,05214	99,96	0,1222
35	99,72	0,3059	99,96	0,04805	99,88	-0,07915	99,93	0,08004	99,96	0,1222
40	99,38	0,374	99,91	0,1739	99,89	0,03176	99,91	0,2044	99,96	0,1222
45	99	0,4135	99,79	0,3496	99,86	0,2272	99,87	0,3474	99,96	0,1222
50	98,57	0,4066	99,57	0,505	99,79	0,4677	99,82	0,5334	99,96	0,1222
55	98,15	0,3972	99,27	0,5835	99,66	0,7243	99,74	0,7516	99,96	0,1222
60	97,76	0,3808	98,95	0,6153	99,47	0,9195	99,65	0,9855	99,96	0,1222
65	97,39	0,3701	98,62	0,6381	99,24	1,073	99,52	1,224	99,96	0,1222
70	97,03	0,3361	98,3	0,6326	98,96	1,177	99,37	1,471	99,93	0,1163
75	96,71	0,3102	98	0,6234	98,65	1,199	99,19	1,711	99,91	0,1515
80	96,41	0,2866	97,7	0,593	98,33	1,22	98,99	1,916	99,89	0,2126
85	96,14	0,2583	97,42	0,5593	98,01	1,191	98,76	2,109	99,87	0,2383
90	95,9	0,2369	97,15	0,5102	97,7	1,114	98,5	2,252	99,84	0,2882
95	95,68	0,2043	96,91	0,481	97,41	1,071	98,23	2,329	99,81	0,3724
100	95,49	0,1828	96,69	0,4204	97,14	0,9749	97,95	2,362	99,78	0,4698
105	95,32	0,1626	96,48	0,3803	96,9	0,9328	97,66	2,32	99,74	0,5662
110	95,16	0,1473	96,31	0,3473	96,68	0,848	97,37	2,225	99,69	0,6779
115	95,02	0,1442	96,15	0,3039	96,48	0,7484	97,09	2,134	99,64	0,8011
120	94,9	0,1228	96	0,2676	96,31	0,7082	96,83	1,994	99,58	0,9066
125	94,77	0,1146	95,88	0,251	96,15	0,6431	96,58	1,872	99,51	1,011
130	94,66	0,09576	95,76	0,2246	95,99	0,5982	96,35	1,725	99,43	1,112
135	94,61	0,05781	95,65	0,2184	95,86	0,5113	96,13	1,594	99,35	1,229
140	94,54	0,08315	95,55	0,2041	95,74	0,5078	95,93	1,443	99,25	1,356
145	94,45	0,1089	95,46	0,1718	95,61	0,4958	95,76	1,249	99,15	1,534
150	94,34	0,1153	95,39	0,1274	95,5	0,4271	95,61	1,097	99,03	1,732
155	94,21	0,1302	95,31	0,1658	95,4	0,3697	95,47	1,019	98,89	1,919
160	94,07	0,1478	95,23	0,1841	95,31	0,3511	95,34	0,959	98,74	2,049
165	93,91	0,1839	95,13	0,2083	95,22	0,4143	95,22	0,9478	98,58	2,127
170	93,71	0,221	95,02	0,2509	95,11	0,4752	95,1	0,9185	98,42	2,16
175	93,47	0,2647	94,88	0,2924	94,98	0,5541	94,99	0,9348	98,24	2,17
180	93,16	0,3327	94,72	0,3506	94,84	0,6189	94,87	0,9899	98,07	2,191
185	92,8	0,3816	94,53	0,4358	94,67	0,7615	94,74	1,086	97,89	2,255
190	92,38	0,4521	94,3	0,513	94,46	0,9169	94,6	1,209	97,7	2,33
195	91,9	0,51	94,02	0,6062	94,21	1,138	94,44	1,384	97,51	2,426
200	91,37	0,566	93,7	0,6849	93,91	1,362	94,25	1,605	97,3	2,556
205	90,78	0,6425	93,34	0,7601	93,54	1,613	94,04	1,935	97,08	2,669
210	90,11	0,7296	92,95	0,8442	93,12	1,827	93,78	2,355	96,85	2,902
215	89,34	0,8419	92,52	0,9435	92,65	2,056	93,46	2,764	96,59	3,25
220	88,45	0,9846	92,03	1,064	92,12	2,304	93,1	3,149	96,3	3,659
225	87,4	1,17	91,47	1,229	91,52	2,618	92,69	3,554	95,97	4,128



ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

230	86,17	1,383	90,82	1,445	90,84	2,998	92,23	4,01	95,6	4,667
235	84,75	1,593	90,06	1,716	90,05	3,464	91,71	4,574	95,18	5,353
240	83,12	1,812	89,16	2,037	89,16	4,003	91,12	5,219	94,69	6,271
245	81,3	2,026	88,12	2,393	88,12	4,618	90,43	6,028	94,12	7,389
250	79,26	2,217	86,9	2,813	86,95	5,23	89,65	6,983	93,47	8,653
255	77,05	2,362	85,47	3,307	85,64	5,874	88,74	8,073	92,7	10,25
260	74,72	2,421	83,81	3,852	84,18	6,629	87,7	9,264	91,8	11,98
265	72,37	2,445	81,89	4,343	82,53	7,552	86,53	10,47	90,77	13,82
270	70,04	2,377	79,77	4,634	80,67	8,397	85,21	11,82	89,6	15,73
275	67,76	2,309	77,54	4,698	78,65	8,879	83,75	13,2	88,3	17,61
280	65,56	2,235	75,3	4,598	76,57	8,924	82,12	14,75	86,87	19,56
285	63,41	2,181	73,14	4,418	74,51	8,675	80,32	16,4	85,31	21,9
290	61,3	2,121	71,07	4,247	72,49	8,446	78,34	17,84	83,58	24,73
295	59,23	2,03	69,08	4,13	70,52	8,24	76,24	18,67	81,64	27,95
300	57,24	1,925	67,12	4,08	68,58	8,091	74,07	18,96	79,46	30,86
305	55,37	1,781	65,18	4,042	66,67	8,126	71,89	18,96	77,13	32,45
310	53,64	1,591	63,24	4,002	64,75	8,173	69,72	19,07	74,75	33,04
315	52,09	1,382	61,3	3,912	62,79	8,342	67,51	19,47	72,35	33,73
320	50,72	1,235	59,4	3,717	60,8	8,405	65,24	20,16	69,87	35,12
325	49,49	1,115	57,59	3,453	58,76	8,439	62,88	21,1	67,26	36,83
330	48,37	0,9966	55,89	3,193	56,73	8,198	60,4	22,1	64,51	37,03
335	47,39	0,8651	54,29	2,985	54,79	7,504	57,88	22,5	61,82	34,02
340	46,54	0,7599	52,78	2,745	53,06	6,337	55,39	21,21	59,5	29,7
345	45,79	0,7006	51,41	2,362	51,63	5,076	53,15	18,63	57,45	26,36
350	45,09	0,6804	50,27	1,97	50,48	4,058	51,21	16,32	55,58	24,07
355	44,4	0,6745	49,32	1,614	49,51	3,352	49,52	14,34	53,89	21,85
360	43,73	0,6685	48,53	1,417	48,7	2,81	48,02	12,24	52,35	19,33
365	43,05	0,6806	47,82	1,331	48	2,431	46,69	10,2	50,97	16,79
370	42,36	0,7051	47,15	1,31	47,37	2,234	45,56	8,271	49,76	14,14
375	41,64	0,7407	46,51	1,28	46,79	2,119	44,6	6,678	48,73	11,81
380	40,89	0,7914	45,85	1,336	46,24	2,054	43,8	5,554	47,85	9,82
385	40,1	0,8126	45,17	1,405	45,71	2,054	43,11	4,807	47,09	8,341
390	39,27	0,8613	44,44	1,551	45,18	2,086	42,49	4,364	46,42	7,438
395	38,4	0,9401	43,66	1,637	44,65	2,19	41,93	4,025	45,81	6,852
400	37,48	0,9998	42,84	1,712	44,09	2,401	41,41	3,899	45,23	6,654
405	36,5	1,091	41,98	1,838	43,47	2,61	40,9	4,035	44,66	6,812
410	35,44	1,226	41,09	1,949	42,82	2,785	40,37	4,325	44,07	7,198
415	34,26	1,393	40,15	2,067	42,13	2,965	39,82	4,671	43,45	7,564
420	32,97	1,625	39,16	2,377	41,4	3,271	39,23	5,183	42,83	8,02
425	31,5	1,991	38,11	2,7	40,61	3,57	38,59	7,694	42,17	8,833
430	29,83	2,473	36,8	10,42	39,79	3,783	37,72	12,51	41,46	11,72
435	27,91	7,138	35,03	9,215	38,92	4,247	36,45	13,16	40,59	16,43
440	26	5,426	33,57	7,659	37,98	5,212	35,38	11,41	39,36	18,8
445	23,19	5,422	31,93	6,999	36,89	9,418	34,37	11,57	38,18	17,65
450	15,91	1,929	29,86	6,058	35,51	8,643	33,28	11,41	37,14	15,29
455	13,79	1,681	27,17	4,848	34,27	7,628	32,25	10,38	36,24	13,46

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

460	11,9	1,375	23,33	4,31	32,97	7,059	31,28	9,535	35,41	12,48
465	10,32	0,8725	21,53	4,733	31,65	7,246	30,34	9,071	34,61	12,08
470	9,413	0,6097	19,6	4,025	30,24	8,485	29,4	8,801	33,82	11,87
475	8,829	0,4362	17,45	4,215	28,69	8,361	28,47	8,582	33,04	11,49
480	8,417	0,3186	15,16	4,303	27,27	7,36	27,52	8,46	32,28	10,91
485	8,124	0,2185	12,69	3,326	25,8	7,159	26,57	8,447	31,56	10,29
490	7,912	0,1852	10,84	4,162	24,27	7,139	25,61	8,357	30,86	9,692
495	7,755	0,1264	8,631	0,7579	22,69	7,107	24,66	8,239	30,19	9,215
500	7,649	0,08891	8,181	0,491	21,07	7,05	23,71	8,143	29,53	8,829
505	7,575	0,06232	7,95	0,3268	19,41	6,971	22,76	8,061	28,9	8,636
510	7,521	0,0557	7,8	0,2099	17,71	6,874	21,81	8,028	28,26	8,583
515	7,478	0,03765	7,711	0,1229	15,99	6,658	20,85	7,981	27,62	8,476
520	7,439	0,03332	7,656	0,09636	14,25	6,384	19,89	7,963	26,98	8,346
525	7,406	0,03142	7,611	0,07171	12,49	6,075	18,93	7,938	26,35	8,236
530	7,378	0,02973	7,577	0,06344	10,7	5,246	17,96	7,894	25,72	8,138
535	7,355	0,01857	7,547	0,05645	8,732	0,2281	16,99	7,857	25,09	8,027
540	7,328	0,02064	7,523	0,04355	8,675	0,08813	16,03	7,764	24,46	7,934
545	7,3	0,02276	7,503	0,03731	8,654	0,05336	15,07	7,648	23,83	7,912
550	7,274	0,03304	7,484	0,04277	8,64	0,1947	14,12	7,532	23,19	7,84
555	7,249	0,03027	7,463	0,03436	8,488	1,072	13,17	7,401	22,56	7,703
560	7,222	0,03142	7,446	0,03935	8,278	0,7706	12,23	7,287	21,92	7,652
565	7,195	0,03703	7,428	0,0393	8,122	0,4883	11,3	7,118	21,29	7,64
570	7,161	0,03594	7,409	0,03375	8,02	0,3008	10,37	6,938	20,64	7,635
575	7,127	0,03284	7,389	0,04128	7,96	0,1523	9,441	6,648	19,99	7,654
580	7,089	0,03976	7,369	0,05036	7,929	0,09878	8,526	6,3	19,33	7,699
585	7,052	0,04719	7,344	0,04955	7,892	0,188	7,624	5,586	18,67	7,688
590	7,007	0,05446	7,317	0,04999	7,845	0,1754	6,679	3,103	18,01	7,513
595	6,955	0,06026	7,288	0,05952	7,805	0,1797	6,358	0,04308	17,37	7,616
600	6,909	0,04031	7,259	0,07027	7,767	0,1417	6,347	0,05212	16,7	7,856
605	6,865	0,05178	7,228	0,055	7,734	0,1308	6,344	0,01805	16,02	7,912
610	6,827	0,0394	7,192	0,07518	7,701	0,09245	6,334	0,06806	15,33	7,903
615	6,783	0,04745	7,153	0,08608	7,681	0,08198	6,328	0,03609	14,65	7,847
620	6,741	0,05087	7,119	0,05717	7,662	0,06108	6,323	0,03727	13,98	7,782
625	6,694	0,03353	7,087	0,06429	7,644	0,07538	6,318	0,04132	13,3	7,714
630	6,65	0,03872	7,057	0,05617	7,627	0,07175	6,312	0,04539	12,63	7,605
635	6,614	0,0389	7,027	0,06521	7,611	0,05351	6,306	0,06493	11,96	7,46
640	6,585	0,0252	6,996	0,06152	7,596	0,06963	6,295	0,09154	11,29	7,226
645	6,559	0,02768	6,96	0,05466	7,579	0,08629	6,284	0,0869	10,63	6,951
650	6,537	0,02075	6,931	0,06237	7,557	0,07729	6,274	0,08027	9,978	6,526
655	6,516	0,02469	6,904	0,0524	7,537	0,09834	6,263	0,09131	9,338	6,063
660	6,494	0,02356	6,883	0,03691	7,516	0,06009	6,252	0,07685	8,739	5,41
665	6,471	0,02554	6,866	0,03097	7,499	0,0708	6,243	0,07984	8,192	4,503
670	6,449	0,01769	6,851	0,03867	7,481	0,07836	6,231	0,1016	7,72	3,168
675	6,427	0,0315	6,835	0,02932	7,464	0,06135	6,218	0,1083	7,4	1,195
680	6,401	0,02747	6,821	0,0263	7,451	0,06419	6,205	0,1022	7,327	0,3317
685	6,376	0,02079	6,805	0,03202	7,437	0,05963	6,191	0,108	7,295	0,2334

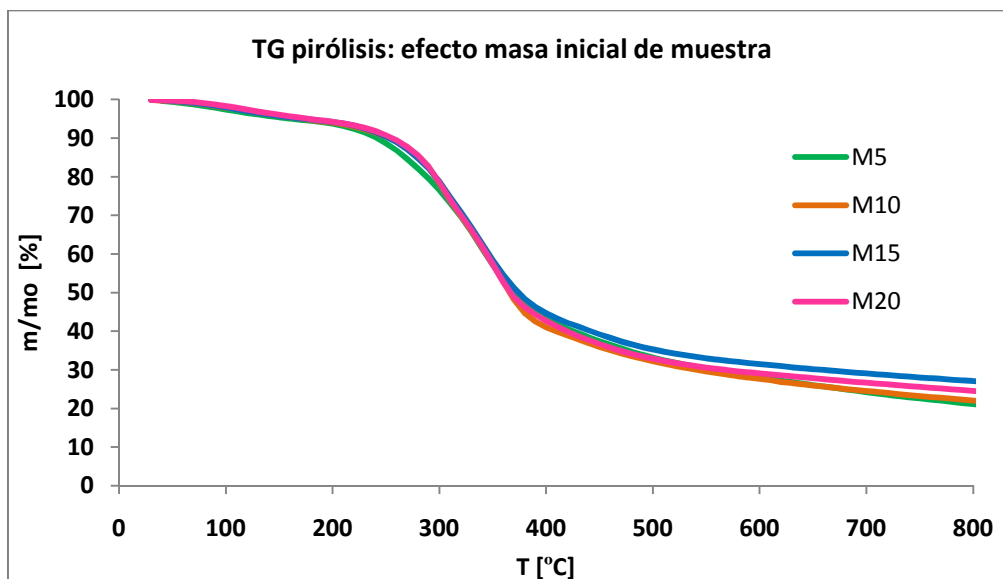
ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL  
RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

690	6,347	0,02677	6,789	0,03177	7,422	0,06887	6,178	0,1015	7,272	0,2098
695	6,323	0,03136	6,773	0,03681	7,405	0,03317	6,165	0,1357	7,25	0,2101
700	6,295	0,02435	6,757	0,03037	7,392	0,06096	6,146	0,1373	7,23	0,1948
705	6,266	0,03508	6,739	0,04011	7,378	0,05854	6,13	0,1194	7,213	0,1952
710	6,236	0,02573	6,721	0,02918	7,361	0,05474	6,117	0,09749	7,195	0,1982
715	6,208	0,03379	6,702	0,03499	7,346	0,06754	6,104	0,09613	7,177	0,1865
720	6,176	0,02639	6,683	0,03782	7,329	0,05632	6,094	0,09272	7,162	0,1751
725	6,144	0,03499	6,665	0,03347	7,316	0,07969	6,081	0,08905	7,147	0,1908
730	6,113	0,0272	6,643	0,03756	7,294	0,07075	6,071	0,08885	7,13	0,1864
735	6,079	0,03608	6,624	0,03488	7,278	0,08418	6,059	0,08361	7,115	0,1811
740	6,045	0,03543	6,603	0,04645	7,259	0,08574	6,05	0,08562	7,099	0,1829
745	6,008	0,02769	6,582	0,03276	7,238	0,07657	6,038	0,08727	7,084	0,194
750	5,97	0,03473	6,56	0,04854	7,219	0,07125	6,028	0,08587	7,066	0,2041
755	5,932	0,03418	6,538	0,05301	7,198	0,08482	6,016	0,1012	7,05	0,1976
760	5,893	0,03444	6,514	0,0397	7,177	0,08221	6,003	0,09805	7,033	0,2043
765	5,855	0,03937	6,492	0,0502	7,156	0,08694	5,992	0,09169	7,016	0,2116
770	5,816	0,04239	6,469	0,04328	7,133	0,09177	5,979	0,105	6,998	0,2147
775	5,779	0,04231	6,445	0,04655	7,11	0,1035	5,967	0,09104	6,98	0,2224
780	5,748	0,03523	6,422	0,04687	7,085	0,0965	5,954	0,1059	6,961	0,2323
785	5,719	0,02569	6,399	0,04394	7,061	0,09817	5,942	0,1139	6,942	0,2244
790	5,692	0,02452	6,376	0,04207	7,034	0,1044	5,926	0,1227	6,923	0,2468
795	5,667	0,03139	6,355	0,03986	7,007	0,1107	5,911	0,125	6,9	0,2591
800	5,645	0,02027	6,334	0,03943	6,98	0,115	5,894	0,1391	6,879	0,2624

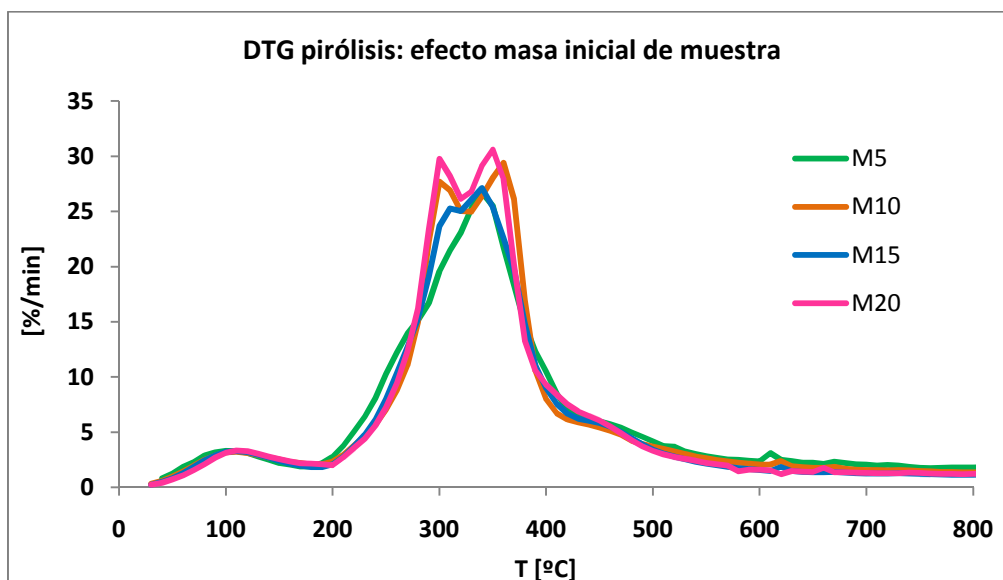
**Tabla AI.8.** Resultados del análisis termogravimétrico para el proceso de combustión variando la  
velocidad de calentamiento.

## ANEXO II. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

### AII.I.I. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de pirólisis.

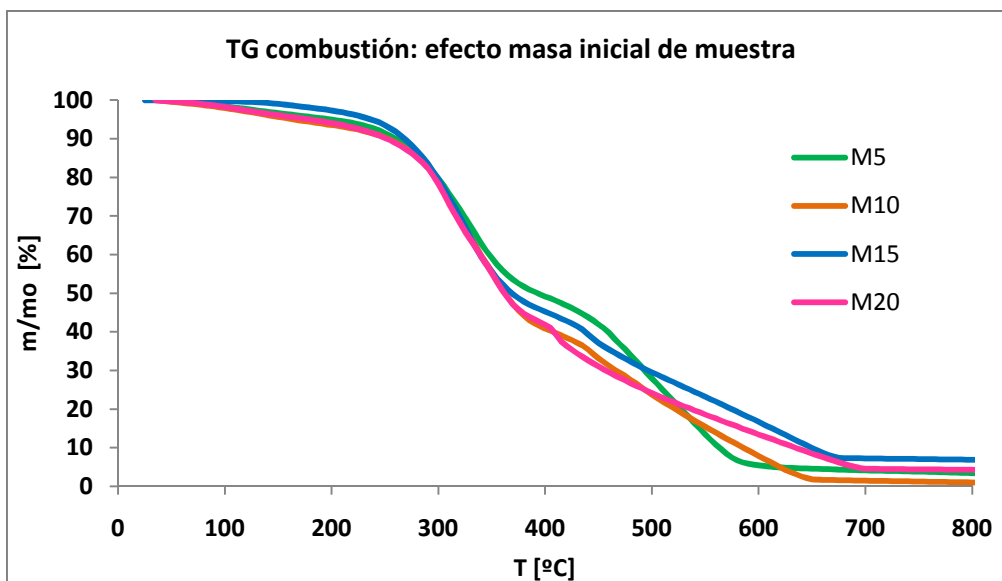


Gráfica AII.1. Análisis TG: efecto de la masa inicial de muestra en la pirólisis del residuo de aceituna.

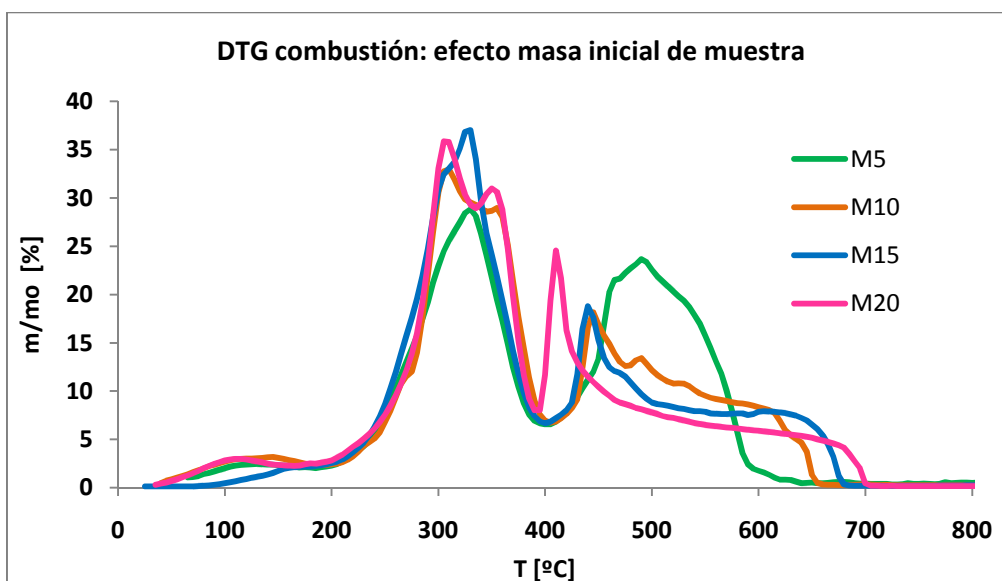


Gráfica AII.2. Análisis DTG: efecto de la masa inicial de muestra en la pirólisis del residuo de aceituna.

### AII.I.II. Efecto de la masa inicial de muestra en el proceso de combustión.

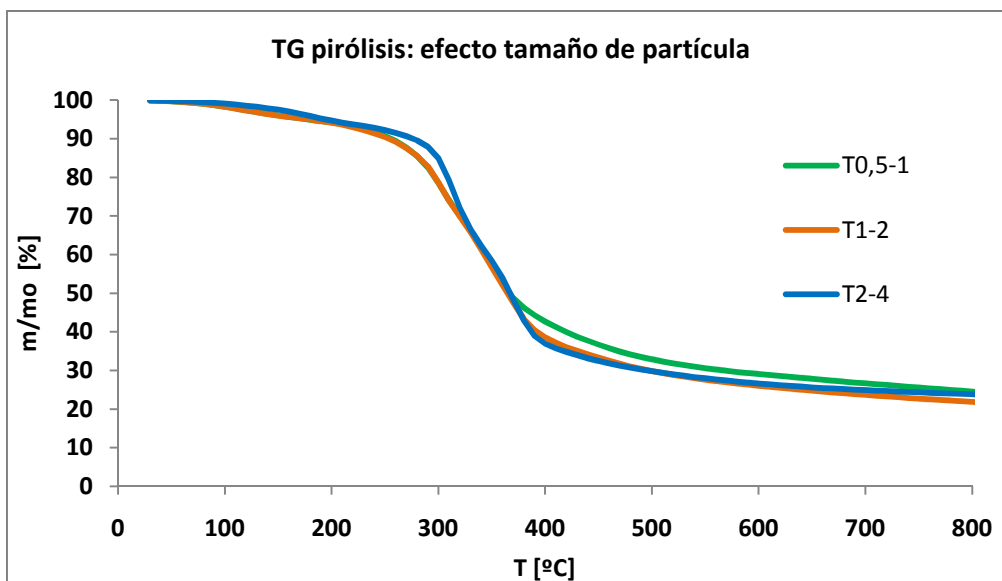


Gráfica AII.3. Análisis TG: efecto de la masa inicial de muestra en la combustión del residuo de aceituna.

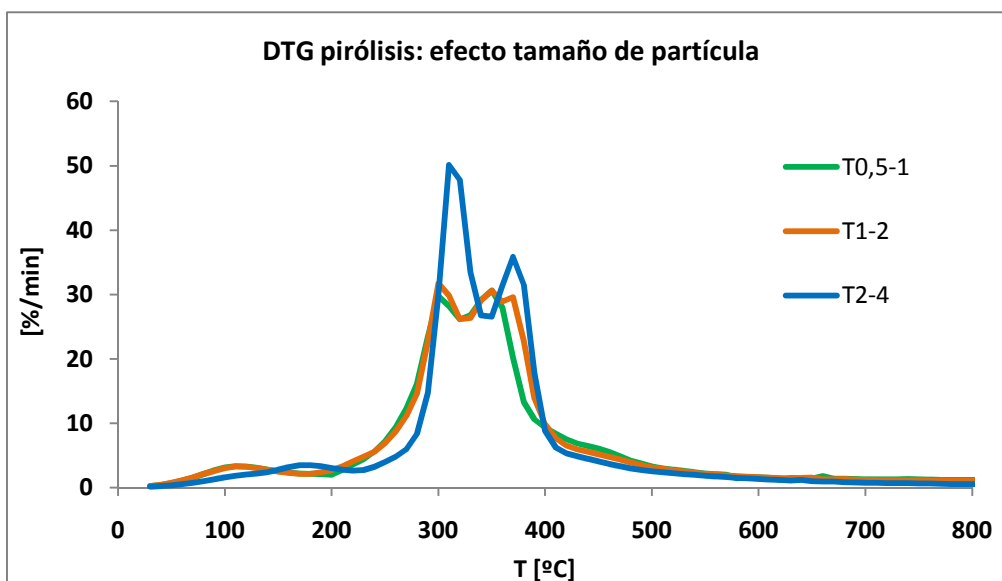


Gráfica AII.4. Análisis DTG: efecto de la masa inicial de muestra en la combustión del residuo de aceituna.

### AII.II.I. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de pirólisis.

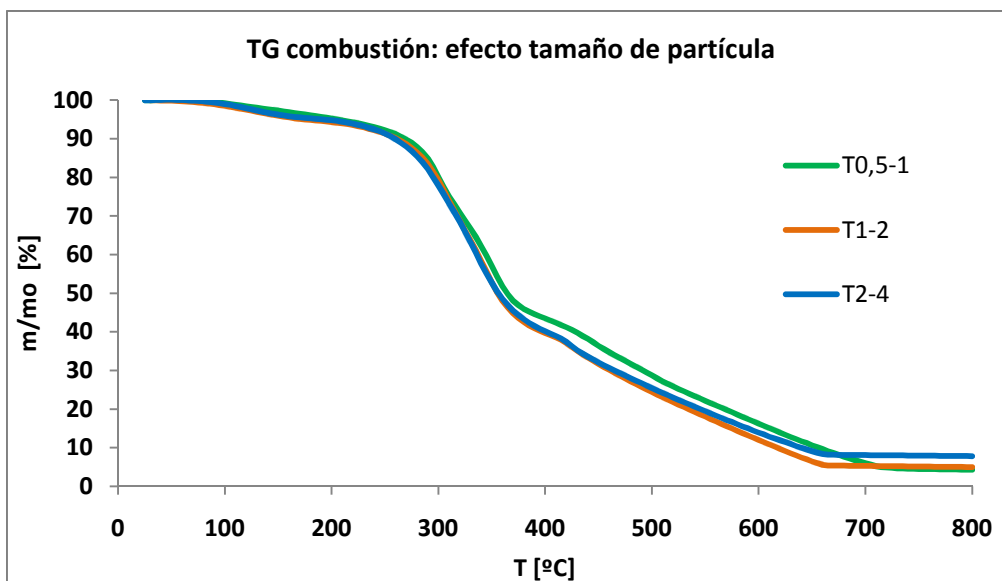


Gráfica AII.5. Análisis TG: efecto del tamaño de partícula en la pirólisis del residuo de aceituna.

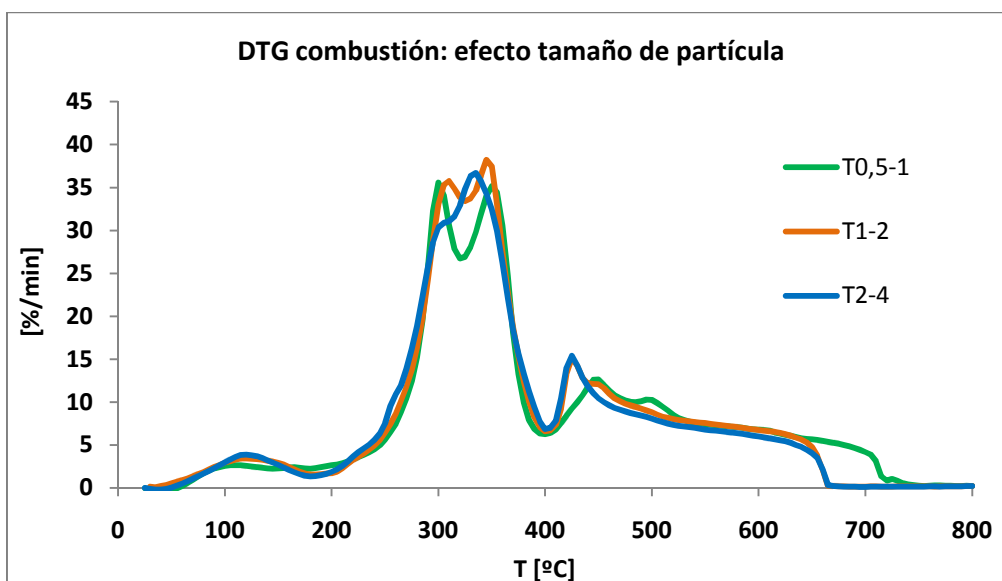


Gráfica AII.6. Análisis DTG: efecto del tamaño de partícula en la pirólisis del residuo de aceituna.

### AII.II.II. Efecto del tamaño de partícula en el proceso de combustión.

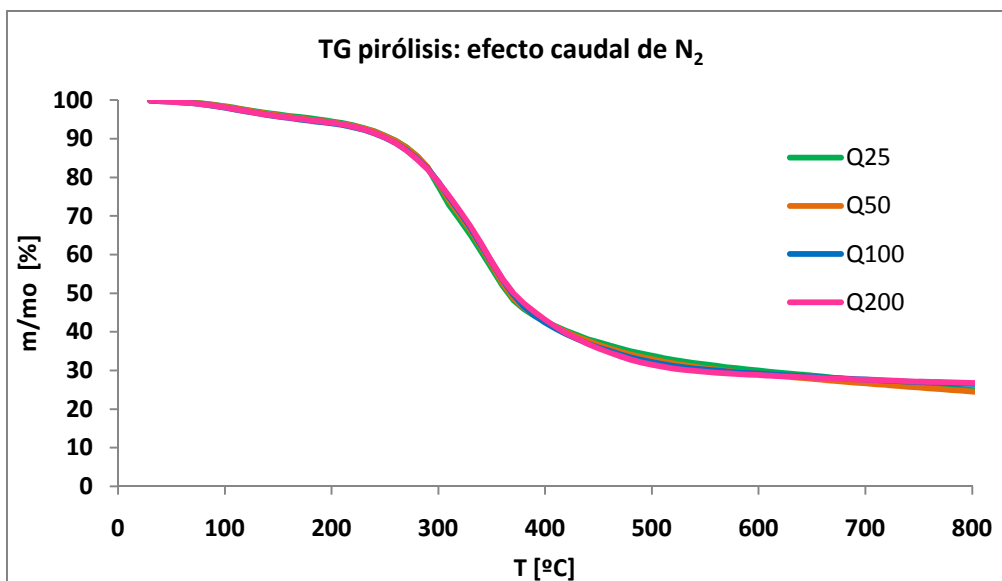


Gráfica AII.7. Análisis TG: efecto del tamaño de partícula en la combustión del residuo de aceituna.

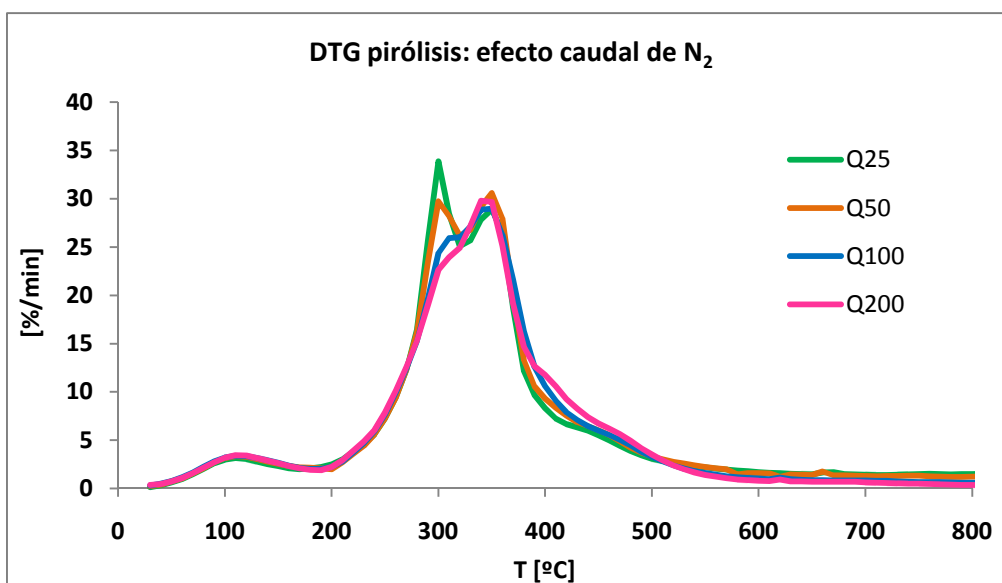


Gráfica AII.8. Análisis DTG: efecto del tamaño de partícula en la combustión del residuo de aceituna.

### AII.III.I. Efecto del caudal de agente en el proceso de pirólisis.



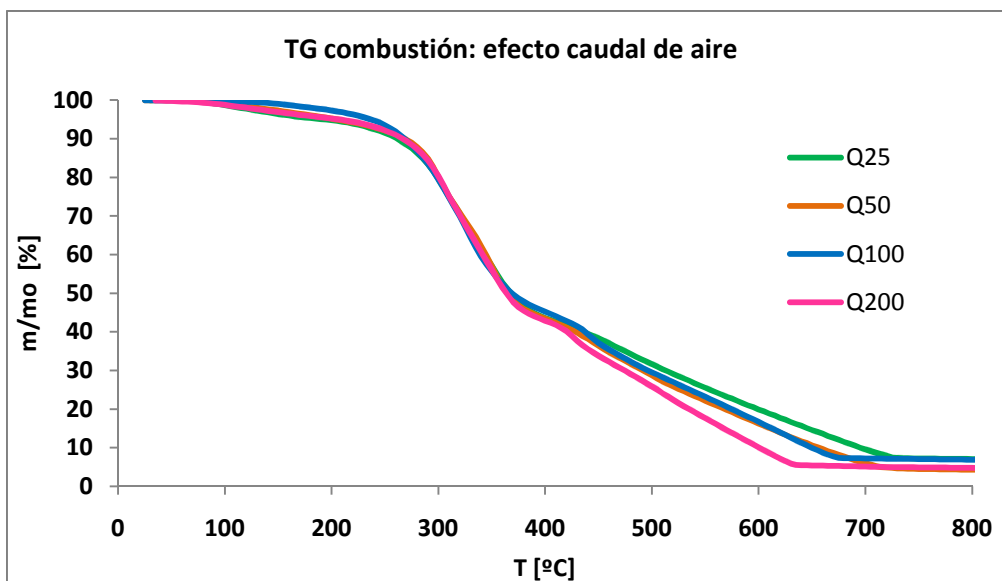
Gráfica AII.9. Análisis TG: efecto del caudal de nitrógeno en la pirólisis del residuo de aceituna.



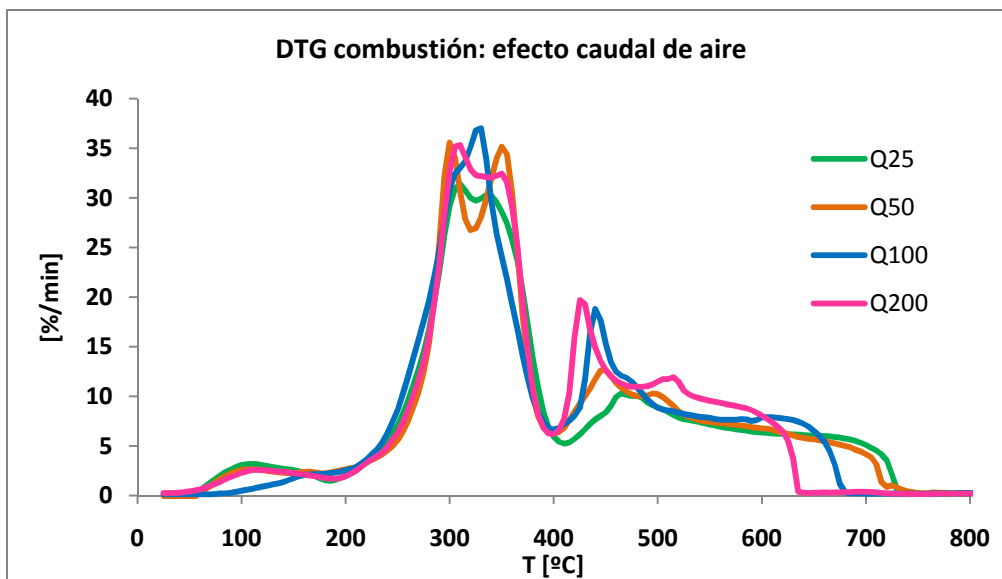
Gráfica AII.10. Análisis DTG: efecto del caudal de nitrógeno en la pirólisis del residuo de aceituna.



### AII.III.II. Efecto del caudal de agente en el proceso de combustión.

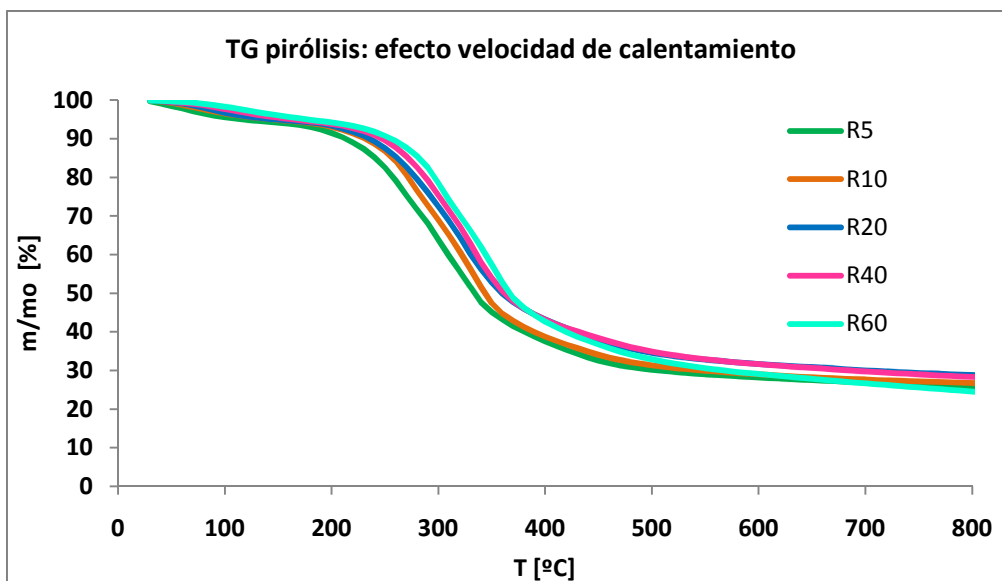


Gráfica AII.11. Análisis TG: efecto del caudal de aire en la combustión del residuo de aceituna.

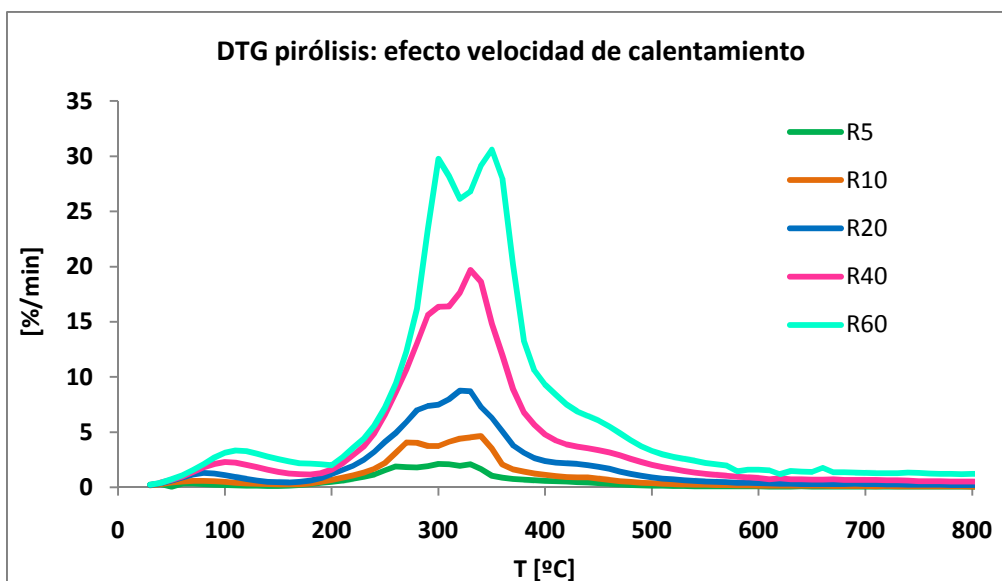


Gráfica AII.12. Análisis DTG: efecto del caudal de aire en la combustión del residuo de aceituna.

#### AII.IV.I. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de pirólisis.

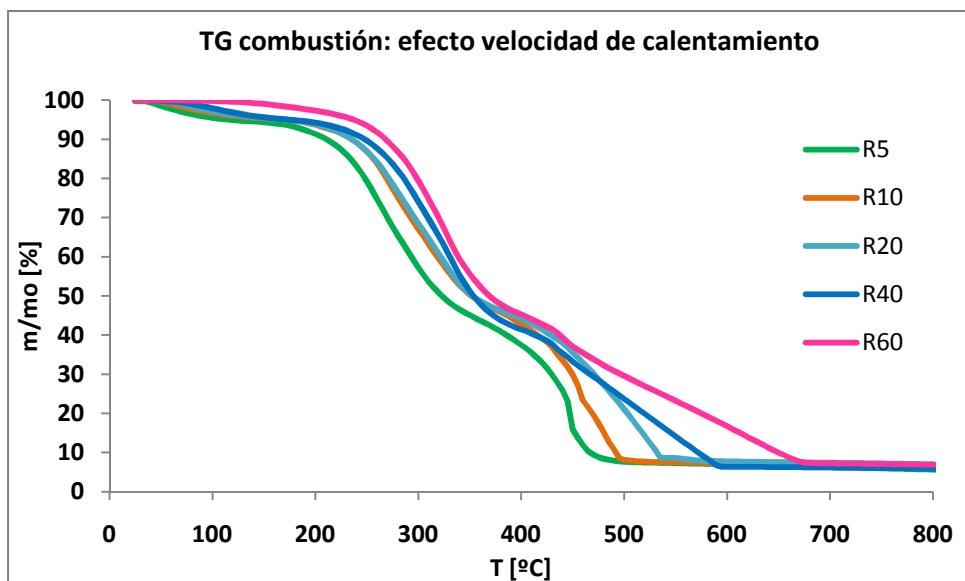


Gráfica AII.13. Análisis TG: efecto velocidad de calentamiento en la pirólisis del residuo de aceituna.

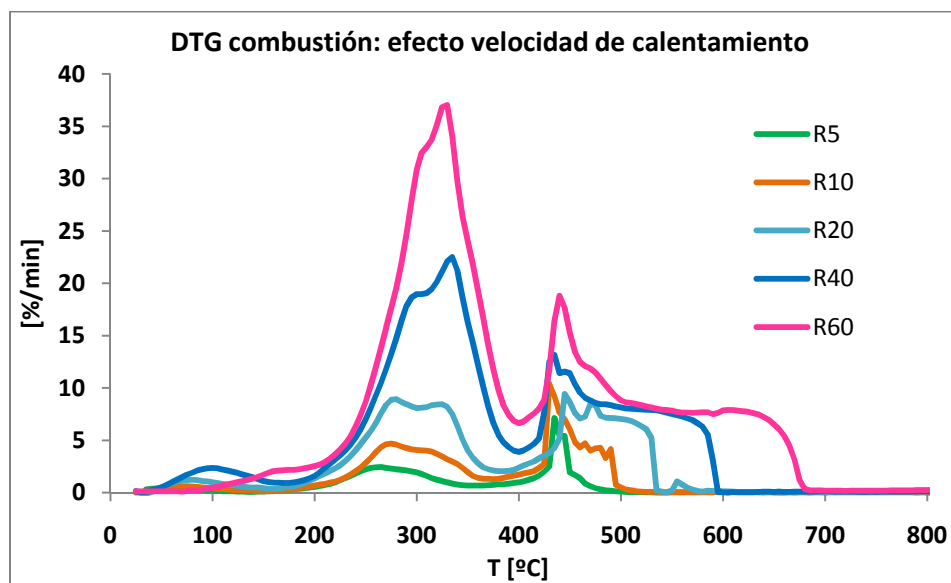


Gráfica AII.14. Análisis DTG: efecto velocidad de calentamiento en la pirólisis del residuo de aceituna.

#### AII.IV.II. Efecto de la velocidad de calentamiento en el proceso de combustión.



Gráfica AII.15. Análisis TG: efecto velocidad de calentamiento en la combustión del residuo de aceituna.



Gráfica A.II16. Análisis DTG: efecto velocidad de calentamiento en la combustión del residuo de aceituna.

### ANEXO III. EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE REACCIÓN PARA DIFERENTES TASAS DE CALENTAMIENTO: REPRESENTACIÓN GRÁFICA.

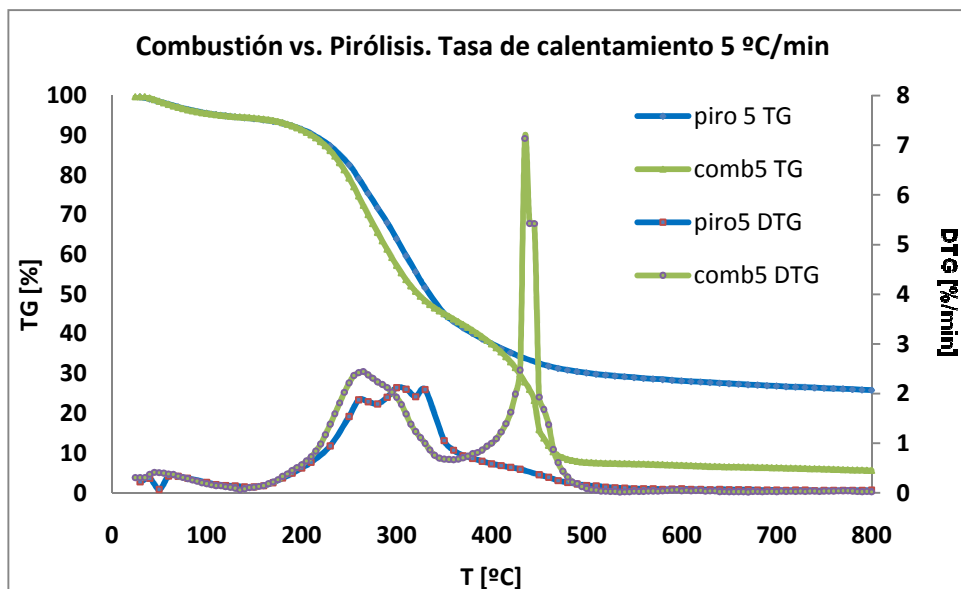


Gráfico AIII.1. Comparación TG y DTG en los procesos de pirólisis y combustión para una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

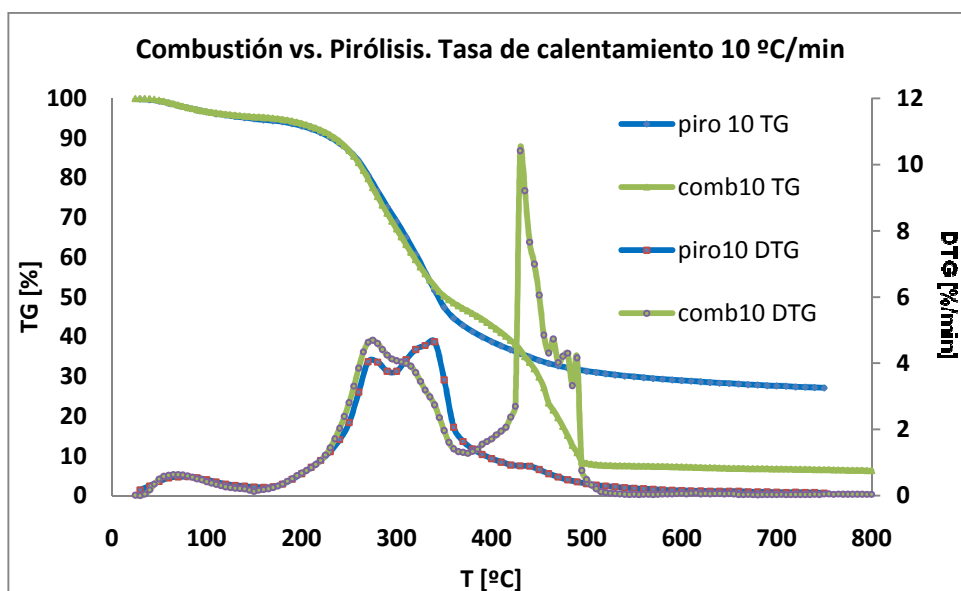


Gráfico AIII.2. Comparación TG y DTG en los procesos de pirólisis y combustión para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

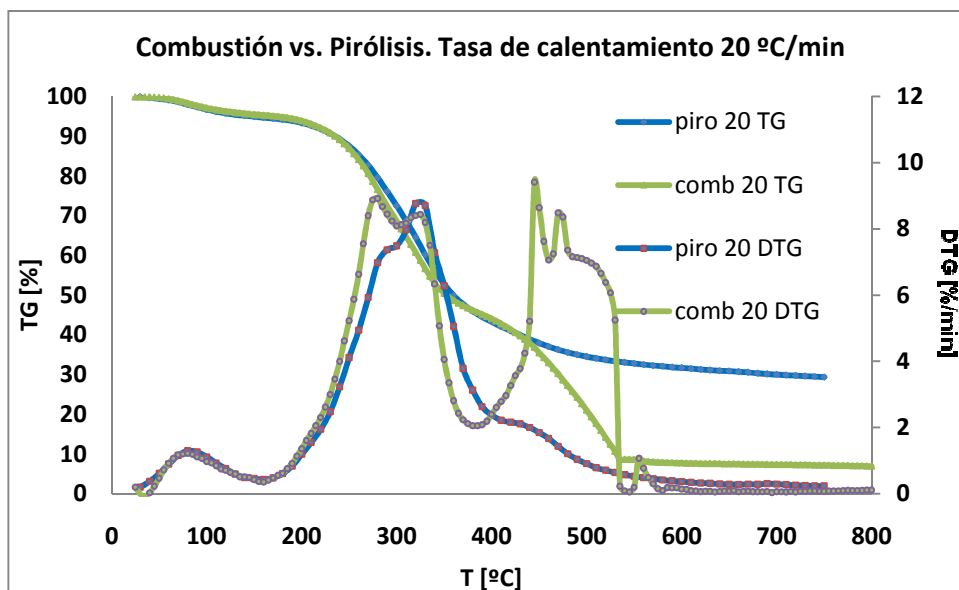


Gráfico AIII.3. Comparación TG y DTG en los procesos de pirólisis y combustión para una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

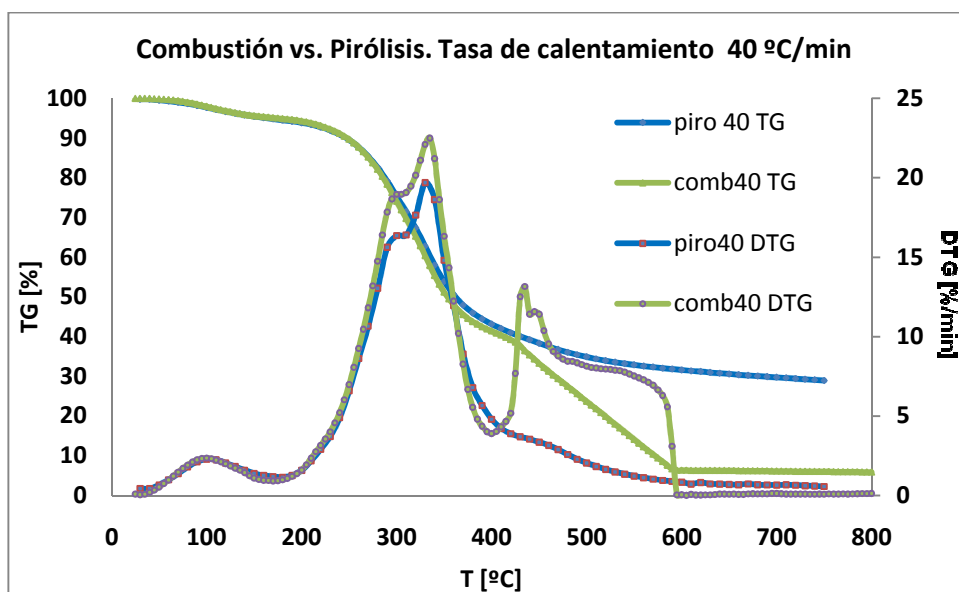
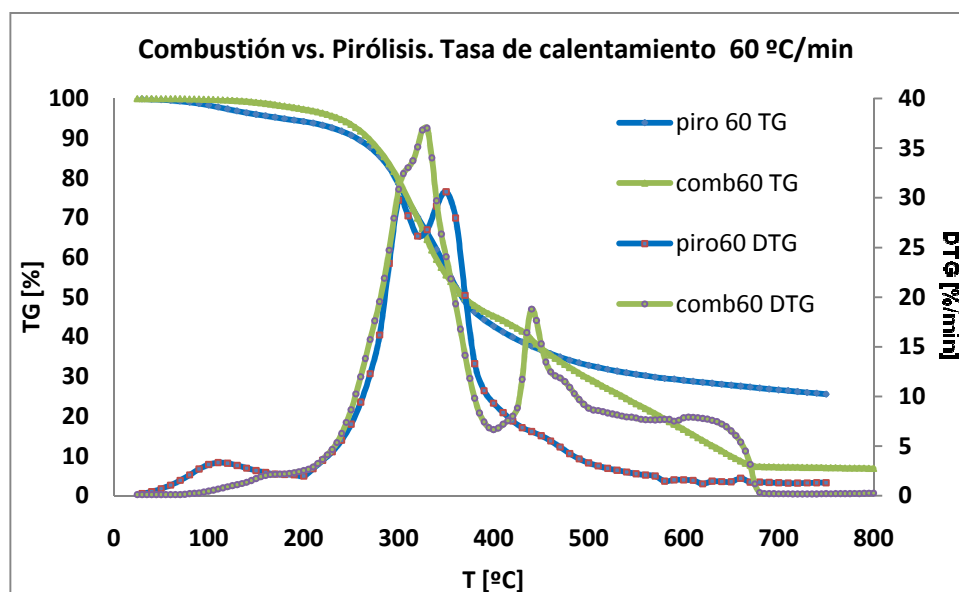


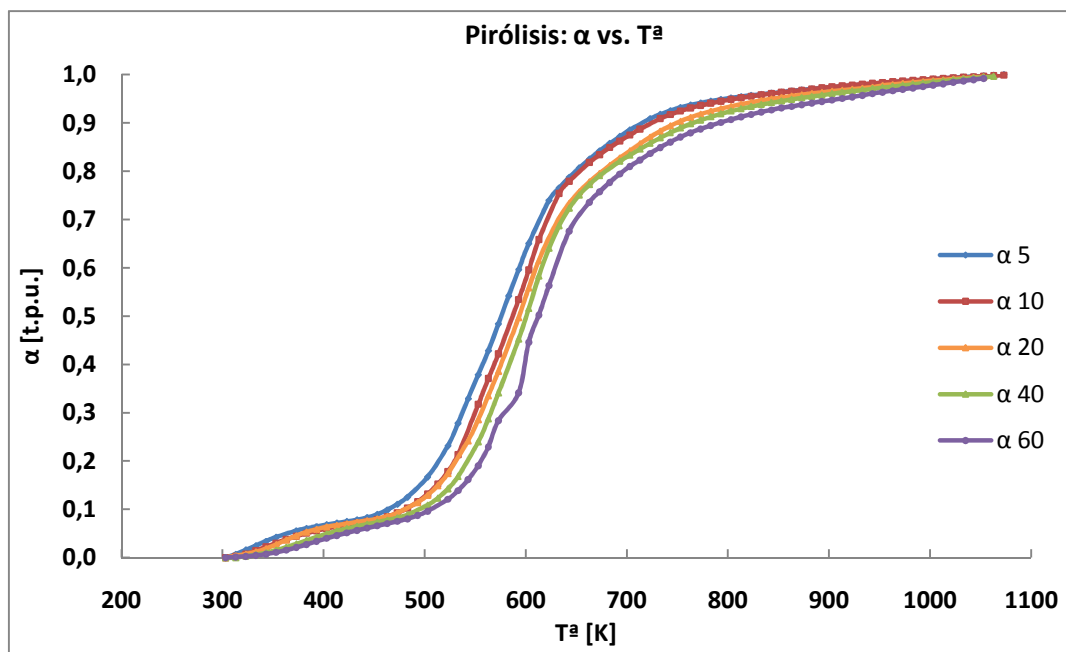
Gráfico AIII.4. Comparación TG y DTG en los procesos de pirólisis y combustión para una velocidad de calentamiento de 40 °C/min.



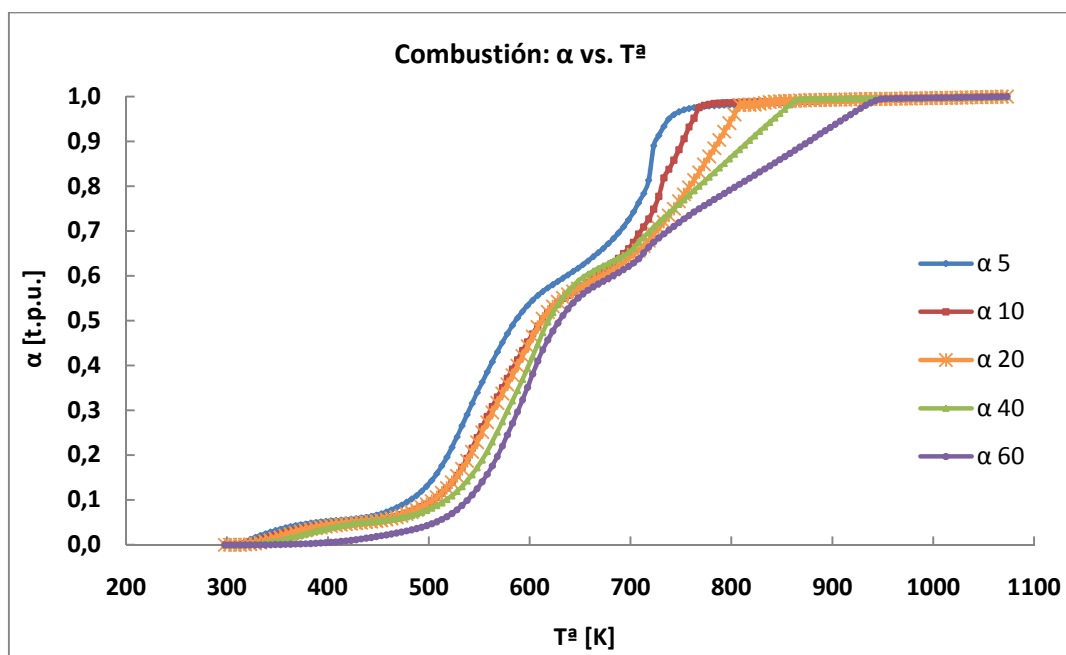
**Gráfico AIII.5.** Comparación TG y DTG en los procesos de pirólisis y combustión para una velocidad de calentamiento de 60 °C/min.

## ANEXO IV. ANÁLISIS ISOCONVERSIONAL.

### AIV.I. Representación del grado de conversión del residuo de aceituna frente a la temperatura.



Gráfica AIV.I.1. Representación gráfica del grado de conversión frente a la temperatura para el proceso de pirólisis.



Gráfica AIV.II.2. Representación gráfica del grado de conversión frente a la temperatura para el proceso de combustión.

**AIV.II. Valores de temperatura para diferentes grados de conversión,  $\alpha$ , y distintas velocidades de calentamiento,  $\beta$ .**

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]
60	0,1	515,074	60	0,4	594,951	60	0,7	654,278
40		488,044	40		582,341	40		634,581
20		487,108	20		574,223	20		630,816
10		481,016	10		567,848	10		622,413
5		472,936	5		556,650	5		613,805
60	0,2	555,400	60	0,5	614,727	60	0,8	700,461
40		547,514	40		599,754	40		683,973
20		537,143	20		593,087	20		678,393
10		529,468	10		586,036	10		651,557
5		509,305	5		575,702	5		649,725
60	0,3	575,175	60	0,6	634,502	60	0,9	792,844
40		564,927	40		617,167	40		767,490
20		554,630	20		611,952	20		747,566
10		549,659	10		604,225	10		721,821
5		537,599	5		594,753	5		712,375

**Tabla AIV.II-1.** Valores de T<sup>a</sup> [K] para pirolisis.

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]
60	0,1	538,254	60	0,4	607,081	60	0,7	737,355
40		516,236	40		598,711	40		718,628
20		502,567	20		588,086	20		724,074
10		505,195	10		584,778	10		709,865
5		479,813	5		561,443	5		689,321
$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]
60	0,2	568,573	60	0,5	629,797	60	0,8	804,803
40		555,104	40		618,756	40		767,821
20		540,488	20		613,373	20		756,586
10		538,481	10		612,377	10		730,642
5		518,295	5		587,390	5		715,627
$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]
60	0,3	588,438	60	0,6	682,529	60	0,9	876,762
40		578,357	40		655,457	40		817,014
20		564,287	20		671,217	20		789,098
10		561,629	10		666,879	10		751,789
5		539,869	5		635,608	5		724,947

**Tabla AIV.II-2.** Valores de T<sup>a</sup> [K] para combustión.



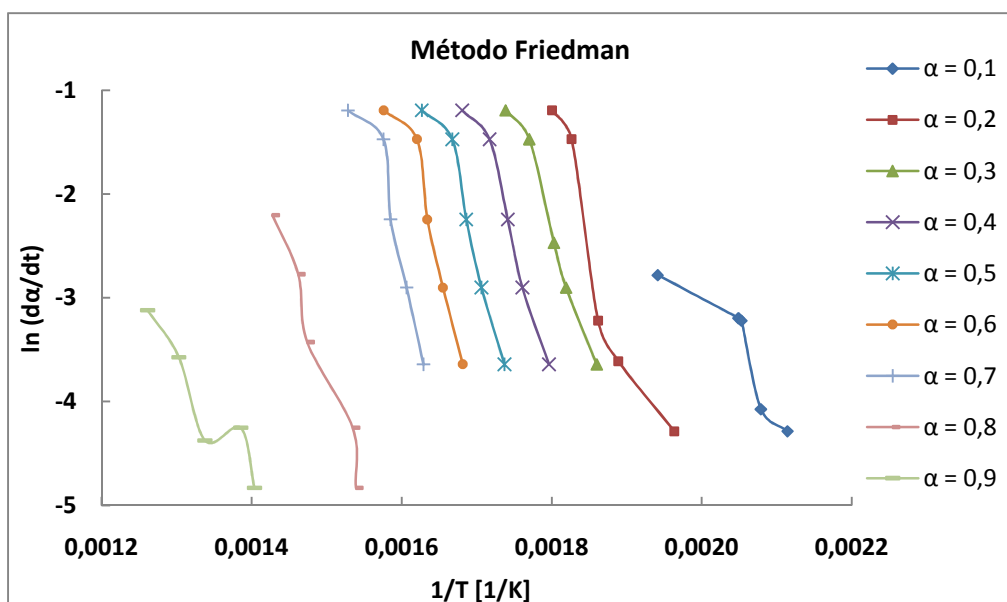
### AIV.III. Método Friedman: resultados y gráficos.

#### AIV.III.I. Pirólisis.

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$d\alpha/dT$	$\beta(d\alpha/dT)$	$\ln(d\alpha/dT)$	1/T [1/K]
60	0,1	515,074	0,0010	0,0620	-2,781	0,00194
40		488,044	0,0010	0,0409	-3,196	0,00205
20		487,108	0,0020	0,0400	-3,220	0,00205
10		481,016	0,0017	0,0170	-4,075	0,00208
5		472,936	0,0027	0,0137	-4,287	0,00211
60	0,2	555,400	0,0051	0,3034	-1,193	0,00180
40		547,514	0,0057	0,2297	-1,471	0,00183
20		537,143	0,0020	0,0400	-3,220	0,00186
10		529,468	0,0027	0,0271	-3,610	0,00189
5		509,305	0,0027	0,0137	-4,287	0,00196
60	0,3	575,175	0,0051	0,3034	-1,193	0,00174
40		564,927	0,0057	0,2297	-1,471	0,00177
20		554,630	0,0042	0,0847	-2,469	0,00180
10		549,659	0,0055	0,0550	-2,901	0,00182
5		537,599	0,0052	0,0262	-3,640	0,00186
60	0,4	594,951	0,0051	0,3034	-1,193	0,00168
40		582,341	0,0057	0,2297	-1,471	0,00172
20		574,223	0,0053	0,1060	-2,244	0,00174
10		567,848	0,0055	0,0550	-2,901	0,00176
5		556,650	0,0052	0,0262	-3,640	0,00180
60	0,5	614,727	0,0051	0,3034	-1,193	0,00163
40		599,754	0,0057	0,2297	-1,471	0,00167
20		593,087	0,0053	0,1060	-2,244	0,00169
10		586,036	0,0055	0,0550	-2,901	0,00171
5		575,702	0,0052	0,0262	-3,640	0,00174
60	0,6	634,502	0,0051	0,3034	-1,193	0,00158
40		617,167	0,0057	0,2297	-1,471	0,00162
20		611,952	0,0053	0,1060	-2,244	0,00163
10		604,225	0,0055	0,0550	-2,901	0,00166
5		594,753	0,0052	0,0262	-3,640	0,00168
60	0,7	654,278	0,0051	0,3034	-1,193	0,00153
40		634,581	0,0057	0,2297	-1,471	0,00158
20		630,816	0,0053	0,1060	-2,244	0,00159
10		622,413	0,0055	0,0550	-2,901	0,00161
5		613,805	0,0052	0,0262	-3,640	0,00163
60	0,8	700,461	0,0018	0,1105	-2,202	0,00143
40		683,973	0,0016	0,0625	-2,772	0,00146
20		678,393	0,0016	0,0325	-3,426	0,00147
10		651,557	0,0014	0,0142	-4,252	0,00153
5		649,725	0,0016	0,0080	-4,831	0,00154
60	0,9	792,844	0,0007	0,0442	-3,119	0,00126
40		767,490	0,0007	0,0281	-3,573	0,00130
20		747,566	0,0006	0,0126	-4,374	0,00134
10		721,821	0,0014	0,0142	-4,252	0,00139
5		712,375	0,0016	0,0080	-4,831	0,00140

Tabla AIV.III.1. Datos para análisis cinético según método Friedman.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.



Gráfica AIV.III.1. Cálculo de la energía de activación de pirolisis según el método Friedman.

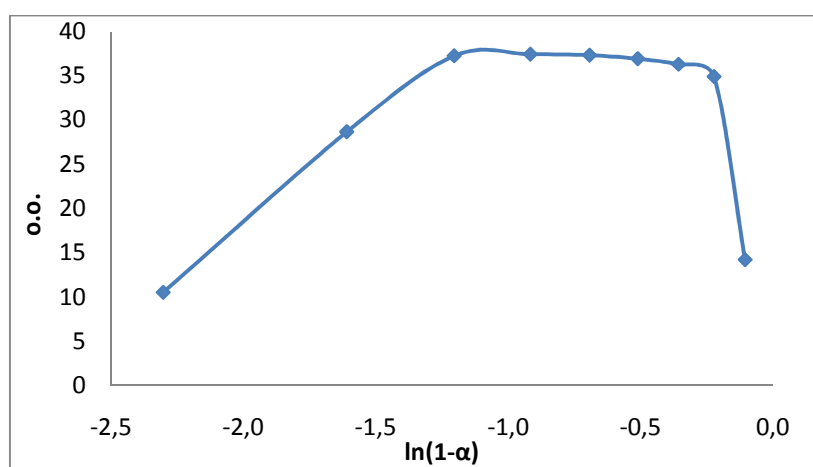
$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a [kJ/mol]$
0,1	-8660,79	0,7675	72.005,8	<b>72,01</b>
0,2	-20160,88	0,8333	167.617,6	<b>167,62</b>
0,3	-21491,20	9,9752	178.677,9	<b>178,68</b>
0,4	-22556,27	0,9560	187.532,9	<b>187,53</b>
0,5	-23530,13	0,9336	195.629,5	<b>195,63</b>
0,6	-24333,24	0,9057	202.306,6	<b>202,31</b>
0,7	-24960,80	0,8731	207.524,1	<b>207,52</b>
0,8	-21633,56	0,9567	179.861,4	<b>179,86</b>
0,9	-10886,89	0,8779	90.513,6	<b>90,51</b>

Tabla AIV.III.2. Valores de la  $E_a$  en el proceso de pirolisis según el método Friedman.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

$\alpha$	$1-\alpha$	$\ln(1-\alpha)$	$o.o$
0,1	0,9	-0,10536	14,220
0,2	0,8	-0,22314	34,908
0,3	0,7	-0,35667	36,312
0,4	0,6	-0,51083	36,945
0,5	0,5	-0,69315	37,352
0,6	0,4	-0,91629	37,455
0,7	0,3	-1,20397	37,275
0,8	0,2	-1,60944	28,684
0,9	0,1	-2,30259	10,539

Tabla AIV.III.3. Datos para el cálculo del orden de reacción.

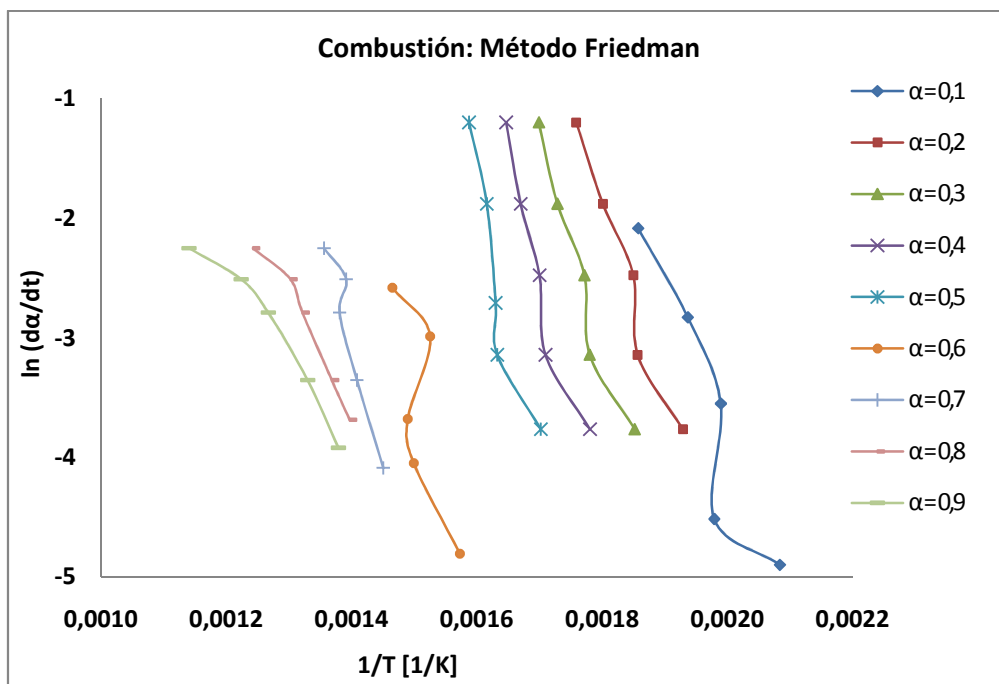


Gráfica AIV.III.2. Cálculo de la energía de activación de pirolisis según el método Friedman.

**AIV.III.II. Combustión.**

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$d\alpha/dT$	$\beta(d\alpha/dT)$	$\ln(d\alpha/dt)$	1/T [1/K]
60	0,1	538,254	0,00208	0,1247	-2,082	0,00186
40		516,236	0,00148	0,0591	-2,828	0,00194
20		502,567	0,00144	0,0287	-3,550	0,00199
10		505,195	0,00109	0,0109	-4,516	0,00198
5		479,813	0,00149	0,0074	-4,900	0,00208
60	0,2	568,573	0,00503	0,3020	-1,197	0,00176
40		555,104	0,00382	0,1528	-1,879	0,00180
20		540,488	0,00420	0,0840	-2,476	0,00185
10		538,481	0,00432	0,0432	-3,142	0,00186
5		518,295	0,00464	0,0232	-3,765	0,00193
60	0,3	588,438	0,00503	0,3020	-1,197	0,00170
40		578,357	0,00382	0,1528	-1,879	0,00173
20		564,287	0,00420	0,0840	-2,476	0,00177
10		561,629	0,00432	0,0432	-3,142	0,00178
5		539,869	0,00464	0,0232	-3,765	0,00185
60	0,4	607,081	0,00503	0,3020	-1,197	0,00165
40		598,711	0,00382	0,1528	-1,879	0,00167
20		588,086	0,00420	0,0840	-2,476	0,00170
10		584,778	0,00432	0,0432	-3,142	0,00171
5		561,443	0,00464	0,0232	-3,765	0,00178
60	0,5	629,797	0,00503	0,3020	-1,197	0,00159
40		618,756	0,00382	0,1528	-1,879	0,00162
20		613,373	0,00334	0,0667	-2,707	0,00163
10		612,377	0,00432	0,0432	-3,142	0,00163
5		587,390	0,00464	0,0232	-3,765	0,00170
60	0,6	682,529	0,00126	0,0758	-2,580	0,00147
40		655,457	0,00126	0,0504	-2,988	0,00153
20		671,217	0,00126	0,0252	-3,680	0,00149
10		666,879	0,00175	0,0175	-4,048	0,00150
5		635,608	0,00163	0,0082	-4,807	0,00157
60	0,7	737,355	0,00176	0,1054	-2,250	0,00136
40		718,628	0,00203	0,0813	-2,509	0,00139
20		724,074	0,00308	0,0615	-2,788	0,00138
10		709,865	0,00350	0,0350	-3,353	0,00141
5		689,321	0,00335	0,0168	-4,088	0,00145
60	0,8	804,803	0,00176	0,1054	-2,250	0,00124
40		767,821	0,00203	0,0813	-2,509	0,00130
20		756,586	0,00308	0,0615	-2,788	0,00132
10		730,642	0,00350	0,0350	-3,353	0,00137
5		715,627	0,00502	0,0251	-3,685	0,00140
60	0,9	876,762	0,00176	0,1054	-2,250	0,00114
40		817,014	0,00203	0,0813	-2,509	0,00122
20		789,098	0,00308	0,0615	-2,788	0,00127
10		751,789	0,00350	0,0350	-3,353	0,00133
5		724,947	0,00397	0,0198	-3,920	0,00138

**Tabla AIV.III.4.** Datos para análisis cinético según método Friedman.



Gráfica AIV.III.3. Cálculo de la energía de activación de combustión según el método Friedman.

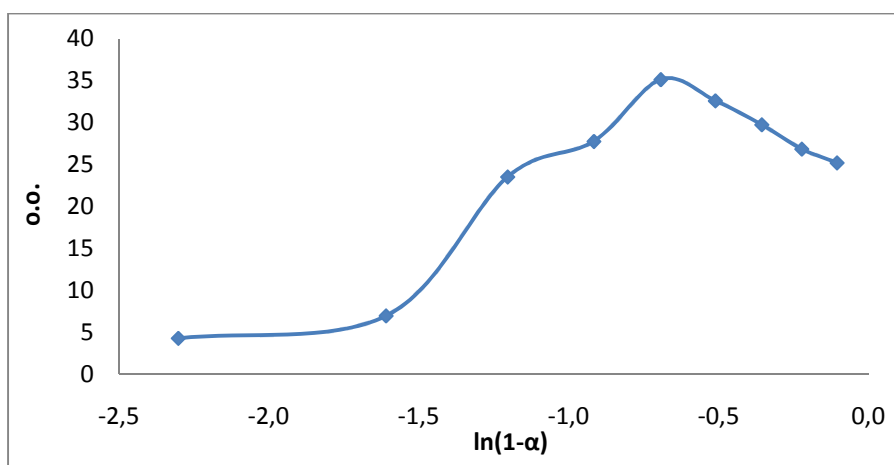
$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a$ [kJ/mol]
0,1	-12940,4	0,8384	107.586,4	<b>107,59</b>
0,2	-15395,3	0,9531	127.996,8	<b>128,00</b>
0,3	-16901,0	0,9413	140.514,6	<b>140,51</b>
0,4	-18996,9	0,9109	157.939,9	<b>157,94</b>
0,5	-21873,2	0,8283	181.853,4	<b>181,85</b>
0,6	-15672,3	0,5408	130.299,3	<b>130,30</b>
0,7	-19979,0	0,9192	166.105,8	<b>166,11</b>
0,8	-9635,9	0,9532	80.113,0	<b>80,11</b>
0,9	-7019,0	0,9363	58.355,6	<b>58,36</b>

Tabla AIV.III.5. Valores de la  $E_a$  en el proceso de combustión según el método Friedman.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

$\alpha$	$1-\alpha$	$\ln(1-\alpha)$	$o.o$
0,1	0,9	-0,10536	21,913
0,2	0,8	-0,22314	25,826
0,3	0,7	-0,35667	27,367
0,4	0,6	-0,51083	29,837
0,5	0,5	-0,69315	33,202
0,6	0,4	-0,91629	20,055
0,7	0,3	-1,20397	24,926
0,8	0,2	-1,60944	9,865
0,9	0,1	-2,30259	5,938

**Tabla AIV.III.6.** Datos para el cálculo del orden de reacción.



**Gráfica AIV.III.4.** Cálculo de la energía de activación de pirolisis según el método Friedman.

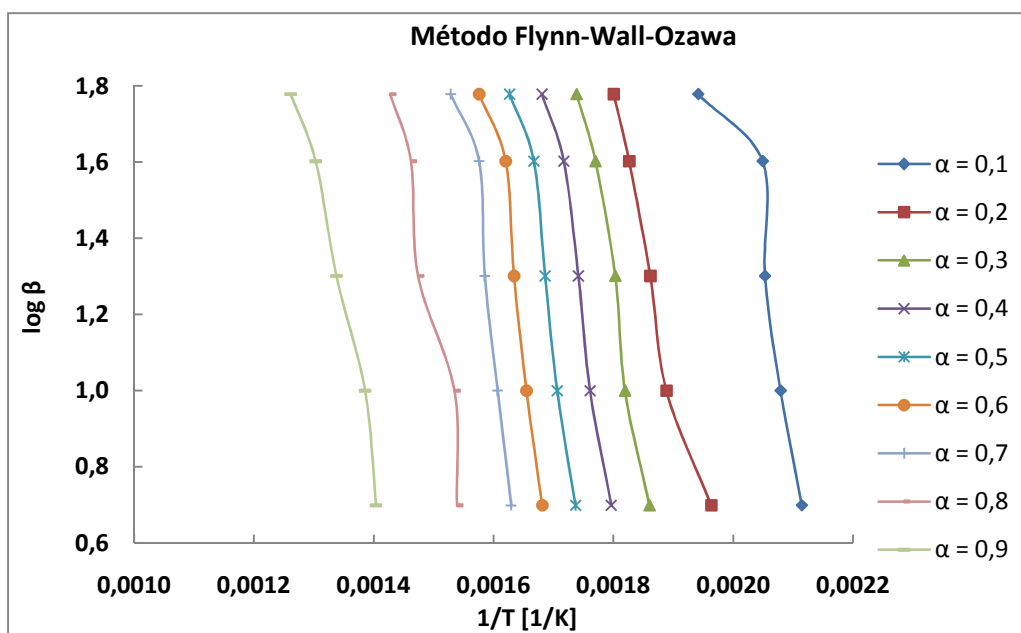
#### AIV.IV. Método Flynn-Wall-Ozawa: resultados y gráficos.

##### AIV.IV.I. Pirólisis.

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	T [K]	$\log \beta$	1/T [1/K]
60	0,1	515,074	1,778	0,00194
40		488,044	1,602	0,00205
20		487,108	1,301	0,00205
10		481,016	1,000	0,00208
5		472,936	0,699	0,00211
60	0,2	555,400	1,778	0,00180
40		547,514	1,602	0,00183
20		537,143	1,301	0,00186
10		529,468	1,000	0,00189
5		509,305	0,699	0,00196
60	0,3	575,175	1,778	0,00174
40		564,927	1,602	0,00177
20		554,630	1,301	0,00180
10		549,659	1,000	0,00182
5		537,599	0,699	0,00186
60	0,4	594,951	1,778	0,00168
40		582,341	1,602	0,00172
20		574,223	1,301	0,00174
10		567,848	1,000	0,00176
5		556,650	0,699	0,00180
60	0,5	614,727	1,778	0,00163
40		599,754	1,602	0,00167
20		593,087	1,301	0,00169
10		586,036	1,000	0,00171
5		575,702	0,699	0,00174
60	0,6	634,502	1,778	0,00158
40		617,167	1,602	0,00162
20		611,952	1,301	0,00163
10		604,225	1,000	0,00166
5		594,753	0,699	0,00168
60	0,7	654,278	1,778	0,00153
40		634,581	1,602	0,00158
20		630,816	1,301	0,00159
10		622,413	1,000	0,00161
5		613,805	0,699	0,00163
60	0,8	700,461	1,778	0,00143
40		683,973	1,602	0,00146
20		678,393	1,301	0,00147
10		651,557	1,000	0,00153
5		649,725	0,699	0,00154
60	0,9	792,844	1,778	0,00126
40		767,490	1,602	0,00130
20		747,566	1,301	0,00134
10		721,821	1,000	0,00139
5		712,375	0,699	0,00140

Tabla AIV.IV.1. Datos para análisis cinético de pirólisis según método Flynn-Wall-Ozawa.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.



Gráfica AIV.IV.1. Cálculo de la energía de activación de pirólisis según el método Flynn-Wall-Ozawa.

$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a$ [kJ/mol]
0,1	-5967,7	0,7762	108.638,9	108,64
0,2	-6833,2	0,9641	124.395,9	124,40
0,3	-9316,0	0,9764	169.593,0	169,59
0,4	-9865,0	0,9695	179.587,0	179,59
0,5	-10321,4	0,9525	187.896,3	187,90
0,6	-10705,5	0,9295	194.887,9	194,89
0,7	-11014,4	0,9014	200.511,1	200,51
0,8	-8755,2	0,9292	159.385,0	159,39
0,9	-7380,1	0,9701	134.350,6	134,35

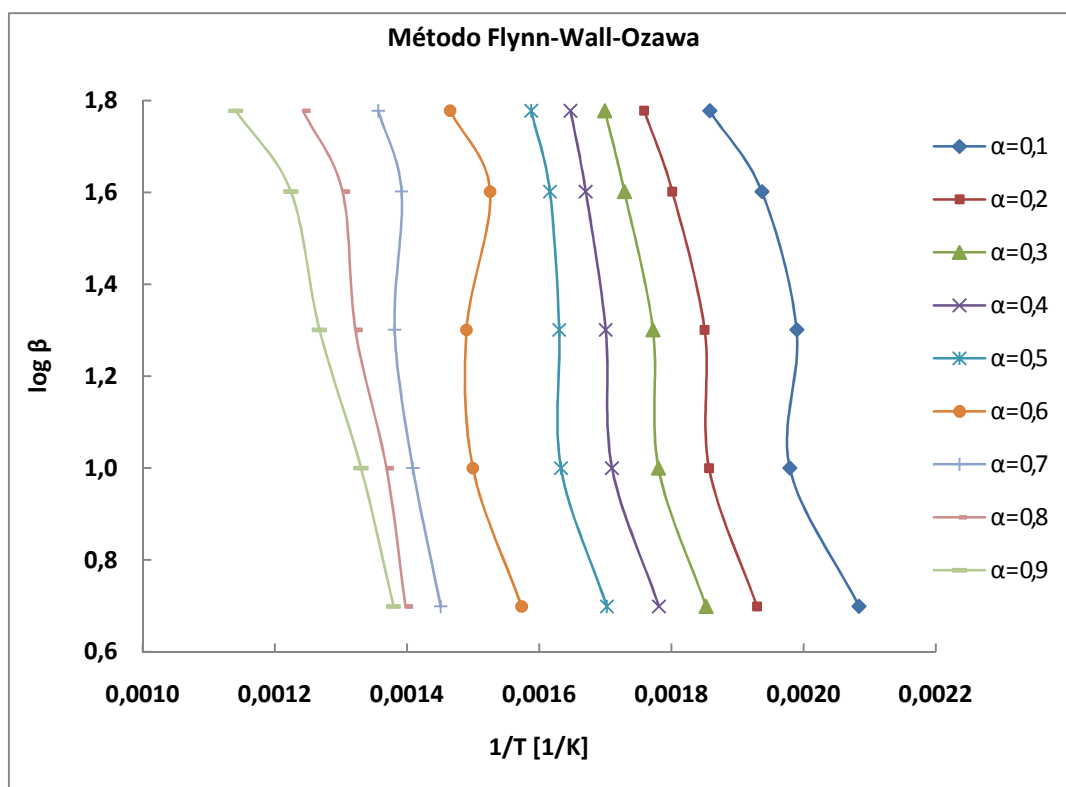
Tabla AIV.IV.2. Valores de la  $E_a$  en el proceso de pirólisis según el método Flynn-Wall-Ozawa.



**AIV.IV.II. Combustión.**

$\beta$ [°C/min]	$\alpha$	T (K)	log $\beta$	1/T [1/K]
60	0,1	538,254	1,77815	0,00186
40		516,236	1,60206	0,00194
20		502,567	1,30103	0,00199
10		505,195	1,00000	0,00198
5		479,813	0,69897	0,00208
60	0,2	568,573	1,77815	0,00176
40		555,104	1,60206	0,00180
20		540,488	1,30103	0,00185
10		538,481	1,00000	0,00186
5		518,295	0,69897	0,00193
60	0,3	588,438	1,77815	0,00170
40		578,357	1,60206	0,00173
20		564,287	1,30103	0,00177
10		561,629	1,00000	0,00178
5		539,869	0,69897	0,00185
60	0,4	607,081	1,77815	0,00165
40		598,711	1,60206	0,00167
20		588,086	1,30103	0,00170
10		584,778	1,00000	0,00171
5		561,443	0,69897	0,00178
60	0,5	629,797	1,77815	0,00159
40		618,756	1,60206	0,00162
20		613,373	1,30103	0,00163
10		612,377	1,00000	0,00163
5		587,390	0,69897	0,00170
60	0,6	682,529	1,77815	0,00147
40		655,457	1,60206	0,00153
20		671,217	1,30103	0,00149
10		666,879	1,00000	0,00150
5		635,608	0,69897	0,00157
60	0,7	737,355	1,77815	0,00136
40		718,628	1,60206	0,00139
20		724,074	1,30103	0,00138
10		709,865	1,00000	0,00141
5		689,321	0,69897	0,00145
60	0,8	804,803	1,77815	0,00124
40		767,821	1,60206	0,00130
20		756,586	1,30103	0,00132
10		730,642	1,00000	0,00137
5		715,627	0,69897	0,00140
60	0,9	876,762	1,77815	0,00114
40		817,014	1,60206	0,00122
20		789,098	1,30103	0,00127
10		751,789	1,00000	0,00133
5		724,947	0,69897	0,00138

**Tabla AIV.IV.3.** Datos para análisis cinético de combustión según método Flynn-Wall-Ozawa.



**Gráfica AIV.IV.2.** Cálculo de la energía de activación de combustión según el método Flynn-Wall-Ozawa.

$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a [kJ/mol]$
0,1	-4969,8	0,8734	90.472,2	90,47
0,2	-6643,3	0,9460	120.937,1	120,94
0,3	-7347,0	0,9482	133.748,2	133,75
0,4	-8298,7	0,9266	151.074,3	151,07
0,5	-9553,5	0,8496	173.916,0	173,92
0,6	-7606,6	0,5105	138.475,2	138,48
0,7	-11452,8	0,8481	208.493,0	208,49
0,8	-7103,5	0,9494	129.316,5	129,32
0,9	-4638,2	0,9649	84.435,6	84,44

**Tabla AIV.IV.4.** Valores de la  $E_a$  en el proceso de combustión según el método Flynn-Wall-Ozawa.

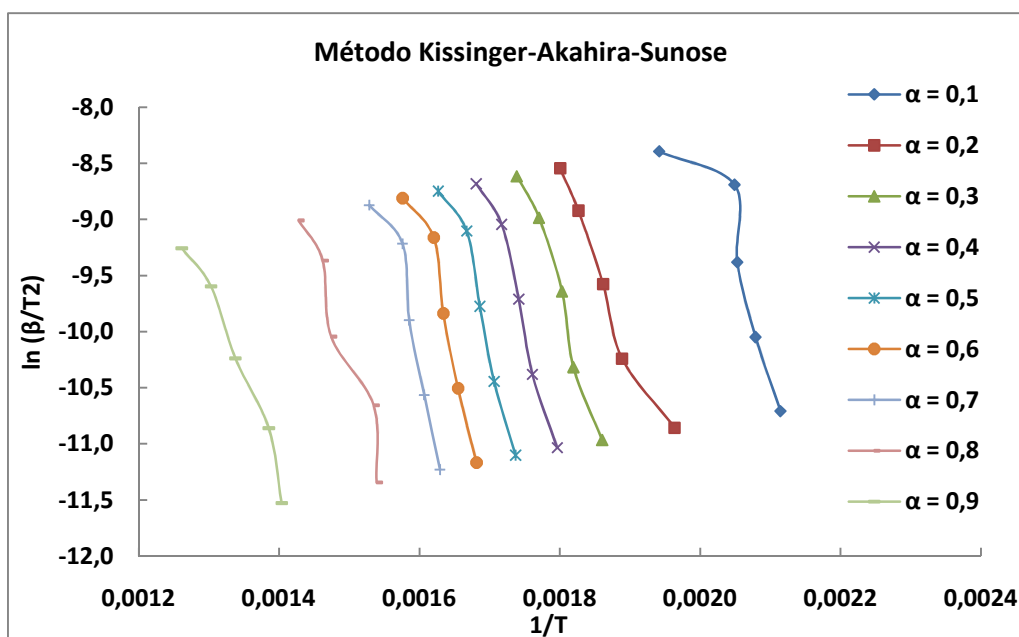
#### AIV.V. Método Kissinger-Akahira-Sunose: resultados y gráficos.

##### AIV.V.I. Pirólisis.

$\beta$ [K/min]	$\alpha$	$T$ [K]	$T^2$	$\beta/T^2$	$\ln(\beta/T^2)$	$1/T$ [1/K]
60	0,1	515,074	265301,34	0,000226	-8,39	0,001941
40		488,044	238186,67	0,000168	-8,69	0,002049
20		487,108	237274,35	0,000084	-9,38	0,002053
10		481,016	231376,32	0,000043	-10,05	0,002079
5		472,936	223668,42	0,000022	-10,71	0,002114
60	0,2	555,400	308468,75	0,000195	-8,55	0,001801
40		547,514	299771,24	0,000133	-8,92	0,001826
20		537,143	288522,88	0,000069	-9,58	0,001862
10		529,468	280336,27	0,000036	-10,24	0,001889
5		509,305	259392,01	0,000019	-10,86	0,001963
60	0,3	575,175	330826,67	0,000181	-8,62	0,001739
40		564,927	319142,68	0,000125	-8,98	0,001770
20		554,630	307613,95	0,000065	-9,64	0,001803
10		549,659	302125,09	0,000033	-10,32	0,001819
5		537,599	289012,58	0,000017	-10,96	0,001860
60	0,4	594,951	353966,74	0,000170	-8,68	0,001681
40		582,341	339120,56	0,000118	-9,05	0,001717
20		574,223	329732,28	0,000061	-9,71	0,001741
10		567,848	322450,93	0,000031	-10,38	0,001761
5		556,650	309859,66	0,000016	-11,03	0,001796
60	0,5	614,727	377888,97	0,000159	-8,75	0,001627
40		599,754	359704,91	0,000111	-9,10	0,001667
20		593,087	351752,63	0,000057	-9,77	0,001686
10		586,036	343438,42	0,000029	-10,44	0,001706
5		575,702	331432,65	0,000015	-11,10	0,001737
60	0,6	634,502	402593,35	0,000149	-8,81	0,001576
40		617,167	380895,71	0,000105	-9,16	0,001620
20		611,952	374484,70	0,000053	-9,84	0,001634
10		604,225	365087,56	0,000027	-10,51	0,001655
5		594,753	353731,56	0,000014	-11,17	0,001681
60	0,7	654,278	428079,89	0,000140	-8,87	0,001528
40		634,581	402692,97	0,000099	-9,22	0,001576
20		630,816	397928,48	0,000050	-9,90	0,001585
10		622,413	387398,34	0,000026	-10,56	0,001607
5		613,805	376756,39	0,000013	-11,23	0,001629
60	0,8	700,461	490646,14	0,000122	-9,01	0,001428
40		683,973	467819,18	0,000086	-9,37	0,001462
20		678,393	460216,55	0,000043	-10,04	0,001474
10		651,557	424526,15	0,000024	-10,66	0,001535
5		649,725	422142,66	0,000012	-11,34	0,001539
60	0,9	792,844	628601,84	0,000095	-9,26	0,001261
40		767,490	589040,97	0,000068	-9,60	0,001303
20		747,566	558855,56	0,000036	-10,24	0,001338
10		721,821	521026,03	0,000019	-10,86	0,001385
5		712,375	507478,24	0,000010	-11,53	0,001404

Tabla AIV.V.1. Datos para análisis cinético según método Kissinger-Akahira-Sunose.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.



Gráfica AIV.V.1. Cálculo de la energía de activación de pirólisis según el método Kissinger-Akahira-Sunose.

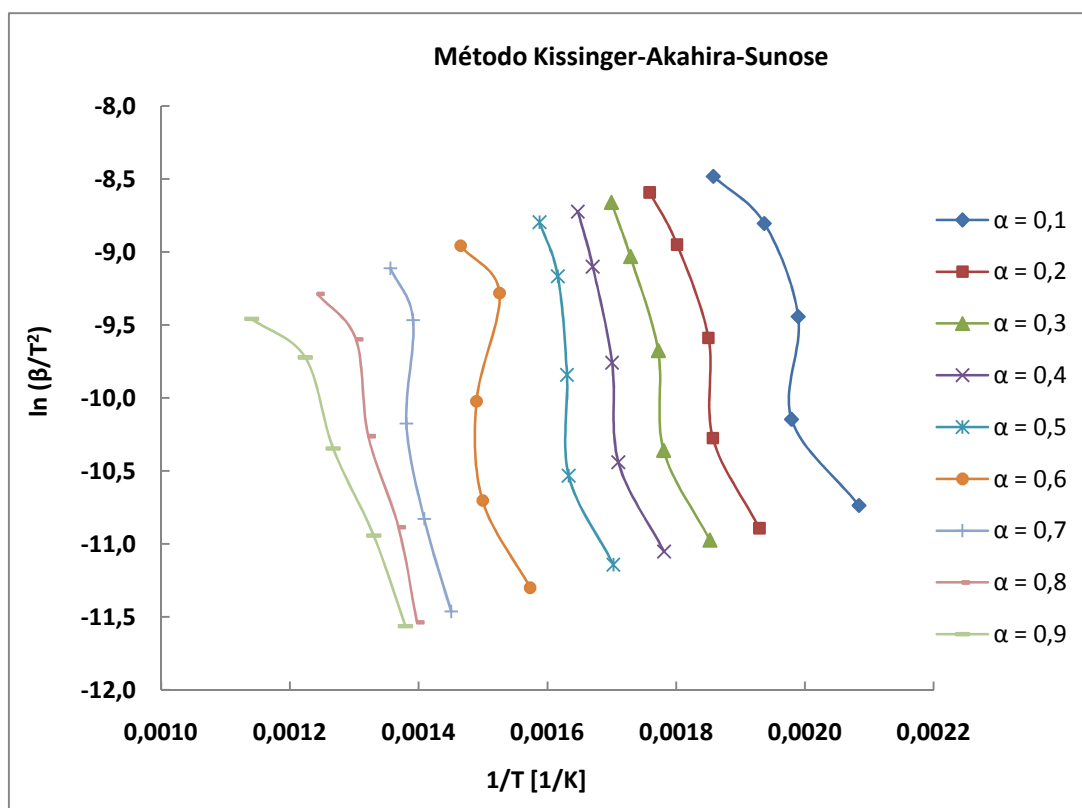
$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a$ [kJ/mol]
0,1	-12751,4	0,7487	106.015,0	106,01
0,2	-14671,8	0,9593	121.981,0	121,98
0,3	-20338,7	0,9737	169.096,1	169,10
0,4	-21564,0	0,9662	179.283,4	179,28
0,5	-22576,0	0,9475	187.696,9	187,70
0,6	-23421,2	0,9223	194.723,8	194,72
0,7	-24093,3	0,8916	200.311,3	200,31
0,8	-18815,1	0,9195	156.428,5	156,43
0,9	-15492,9	0,9638	128.807,8	128,81

Tabla AIV.V.2. Valores de la  $E_a$  en el proceso de pirólisis según el método Kissinger-Akahira-Sunose.

**AIV.V.II. Combustión.**

$\beta$ [°C/min]	$\alpha$	T [K]	$T^2$	$\beta/T^2$	$\ln(\beta/T^2)$	$1/T$ [1/K]
60	0,1	538,254	289717,24	0,000207	-8,482	0,00186
40		516,236	266499,49	0,000150	-8,804	0,00194
20		502,567	252573,69	0,000079	-9,444	0,00199
10		505,195	255222,11	0,000039	-10,147	0,00198
5		479,813	230220,82	0,000022	-10,737	0,00208
60	0,2	568,573	323274,90	0,000186	-8,592	0,00176
40		555,104	308140,93	0,000130	-8,949	0,00180
20		540,488	292127,51	0,000068	-9,589	0,00185
10		538,481	289962,08	0,000034	-10,275	0,00186
5		518,295	268629,21	0,000019	-10,892	0,00193
60	0,3	588,438	346258,73	0,000173	-8,661	0,00170
40		578,357	334496,56	0,000120	-9,032	0,00173
20		564,287	318420,01	0,000063	-9,675	0,00177
10		561,629	315427,62	0,000032	-10,359	0,00178
5		539,869	291458,03	0,000017	-10,973	0,00185
60	0,4	607,081	368546,77	0,000163	-8,723	0,00165
40		598,711	358455,44	0,000112	-9,101	0,00167
20		588,086	345845,28	0,000058	-9,758	0,00170
10		584,778	341964,85	0,000029	-10,440	0,00171
5		561,443	315217,72	0,000016	-11,052	0,00178
60	0,5	629,797	396644,20	0,000151	-8,796	0,00159
40		618,756	382858,92	0,000104	-9,167	0,00162
20		613,373	376226,67	0,000053	-9,842	0,00163
10		612,377	375005,96	0,000027	-10,532	0,00163
5		587,390	345027,14	0,000014	-11,142	0,00170
60	0,6	682,529	465845,72	0,000129	-8,957	0,00147
40		655,457	429623,28	0,000093	-9,282	0,00153
20		671,217	450532,67	0,000044	-10,022	0,00149
10		666,879	444727,94	0,000022	-10,703	0,00150
5		635,608	403997,36	0,000012	-11,300	0,00157
60	0,7	737,355	543691,81	0,000110	-9,112	0,00136
40		718,628	516425,87	0,000077	-9,466	0,00139
20		724,074	524282,45	0,000038	-10,174	0,00138
10		709,865	503907,70	0,000020	-10,828	0,00141
5		689,321	475163,90	0,000011	-11,462	0,00145
60	0,8	804,803	647707,20	0,000093	-9,287	0,00124
40		767,821	589548,96	0,000068	-9,598	0,00130
20		756,586	572422,32	0,000035	-10,262	0,00132
10		730,642	533838,27	0,000019	-10,885	0,00137
5		715,627	512122,17	0,000010	-11,537	0,00140
60	0,9	876,762	768710,76	0,000078	-9,458	0,00114
40		817,014	667511,99	0,000060	-9,722	0,00122
20		789,098	622676,30	0,000032	-10,346	0,00127
10		751,789	565187,21	0,000018	-10,942	0,00133
5		724,947	525547,69	0,000010	-11,563	0,00138

**Tabla AIV.V.3.** Datos para análisis cinético según método Kissinger-Akahira-Sunose.



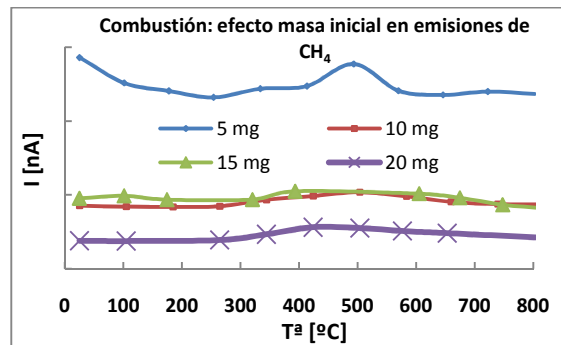
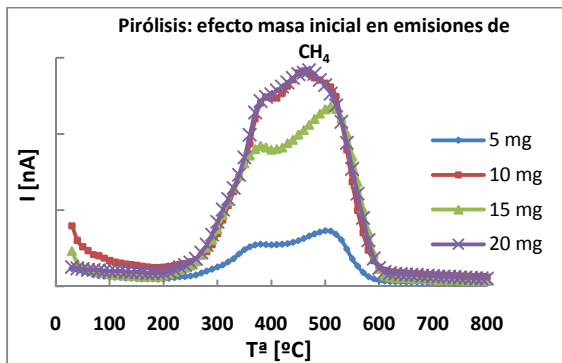
**Gráfica AIV.V.2.** Cálculo de la energía de activación de combustión según el método Kissinger-Akahira-Sunose.

$\alpha$	m	$R^2$	$E_a$	$E_a$ [kJ/mol]
0,1	-10427,59	0,8512	86694,99	86,69
0,2	-14211,46	0,9379	118154,09	118,15
0,3	-15790,79	0,9411	131284,63	131,28
0,4	-17942,88	0,9178	149177,14	149,18
0,5	-20784,45	0,8347	172801,93	172,80
0,6	-16199,78	0,4715	134684,97	134,68
0,7	-24947,28	0,8333	207411,70	207,41
0,8	-14840,30	0,9385	123382,22	123,38
0,9	-9088,46	0,9503	75561,47	75,56

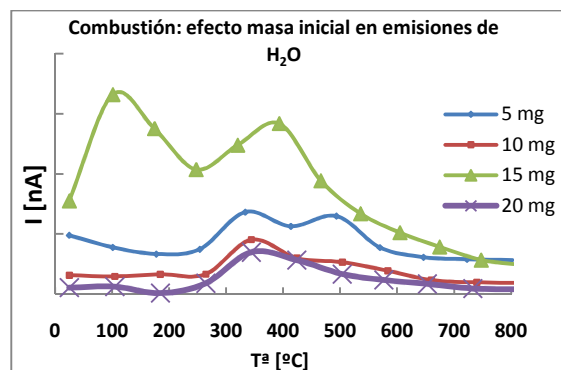
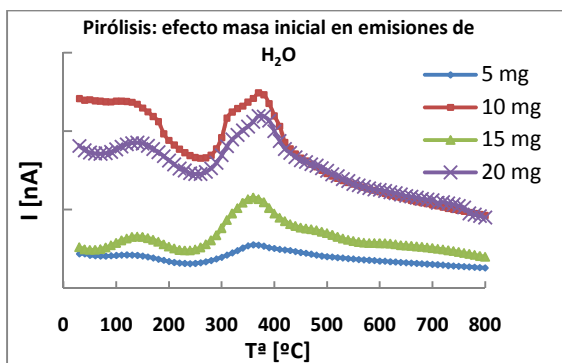
**Tabla AIV.V.4.** Valores de la  $E_a$  en el proceso de combustión según el método Kissinger-Akahira-Sunose.

## ANEXO V. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LAS EMISIONES ASOCIADAS A LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA.

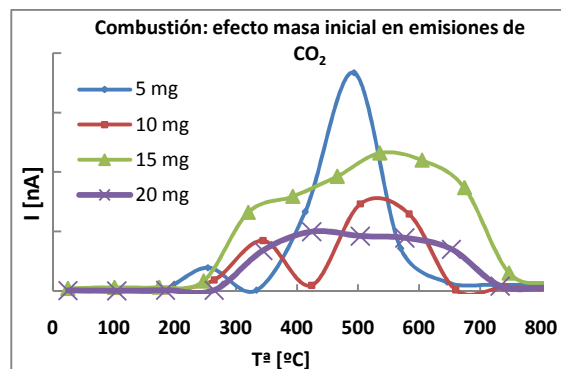
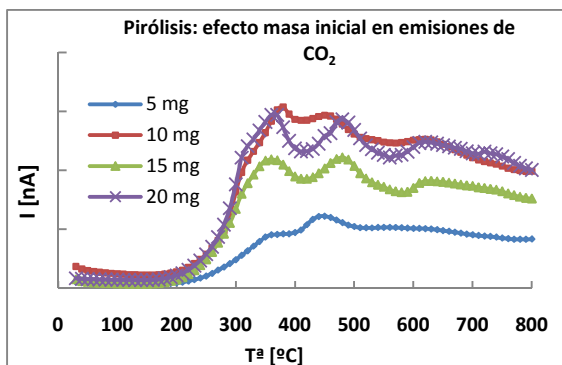
### AV.I. Efecto de la masa inicial de muestra en los procesos de pirólisis y combustión.



Gráficas AV.I.1 y AV.I.2. Efecto de la masa inicial de muestra en las emisiones de metano para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

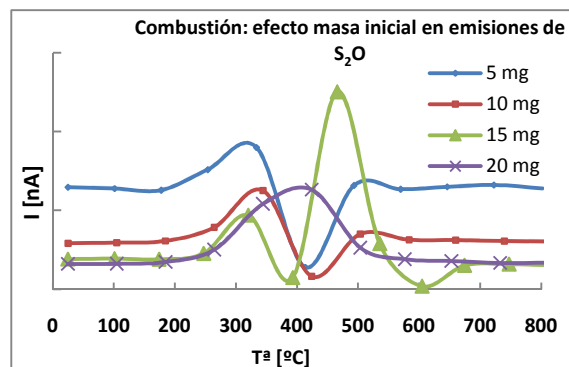
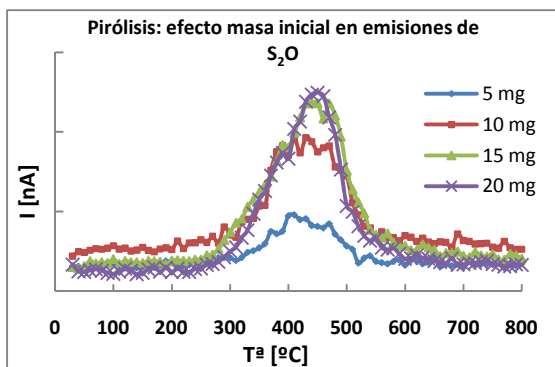


Gráficas AV.I.3 y AV.I.4. Efecto de la masa inicial de muestra en las emisiones de agua para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

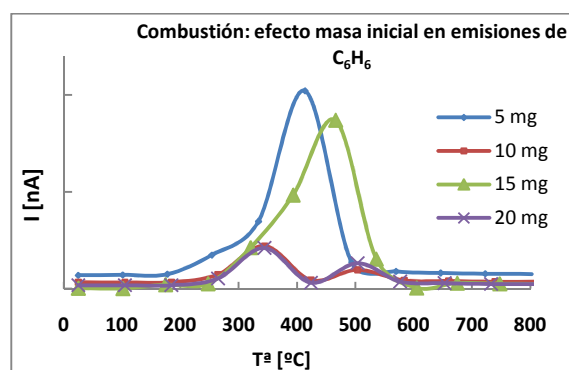
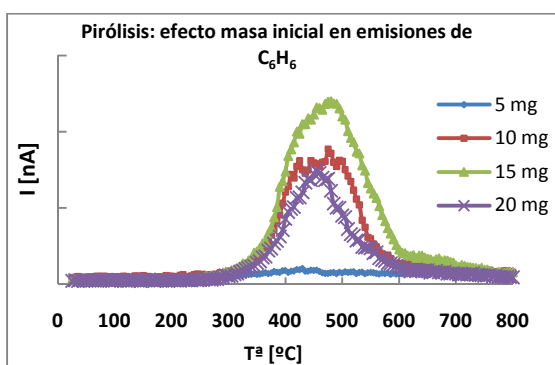


Gráficas AV.I.5 y AV.I.6. Efecto de la masa inicial de muestra en las emisiones de dióxido de carbono para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.



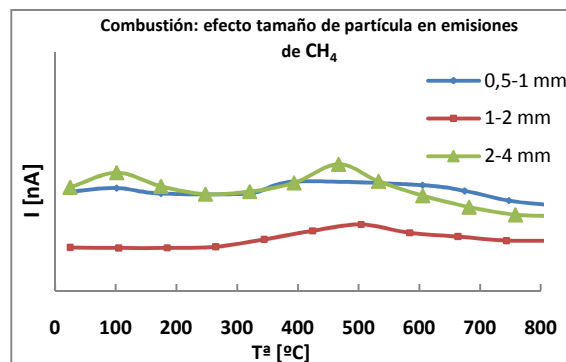
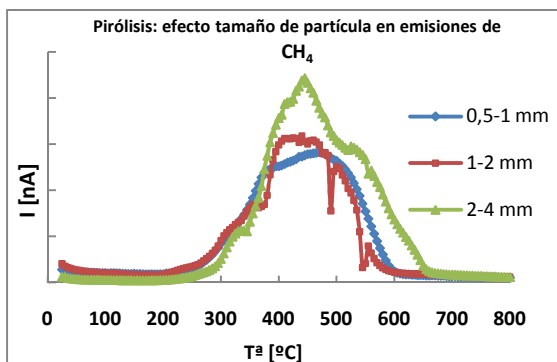
Gráficas AV.I.7 y AV.I.8. Efecto de la masa inicial de muestra en las emisiones de dióxido de azufre para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.



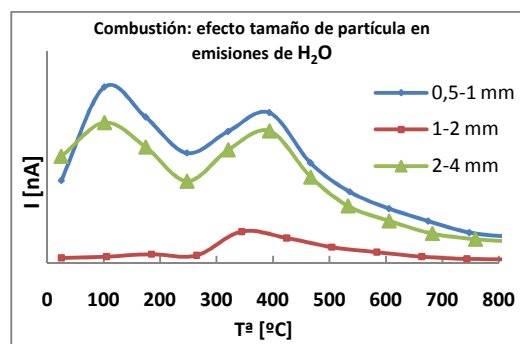
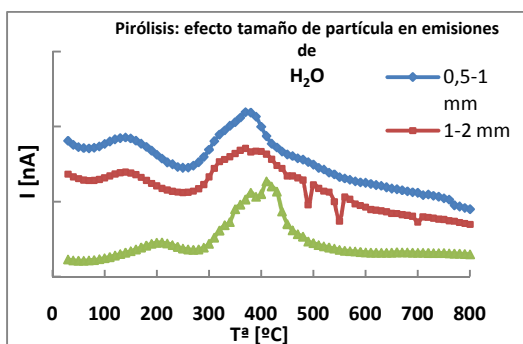
Gráficas AV.I.9 y AV.I.10. Efecto de la masa inicial de muestra en las emisiones de benceno para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.



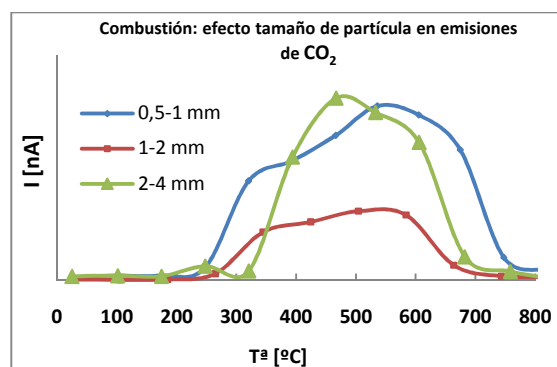
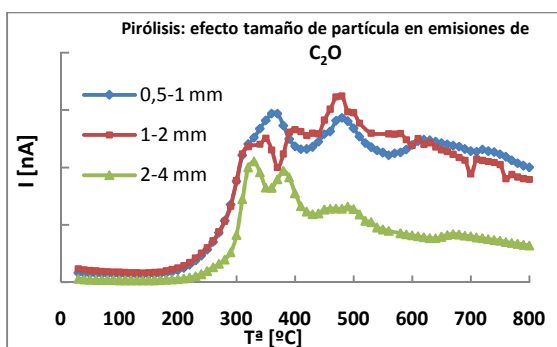
## AV.II. Efecto del tamaño de partícula en los procesos de pirólisis y combustión.



Gráficas AV.II.1 y AV.II.2. Efecto del tamaño de partícula en las emisiones de metano para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

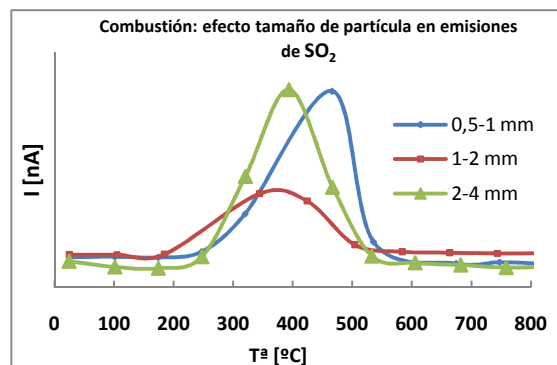
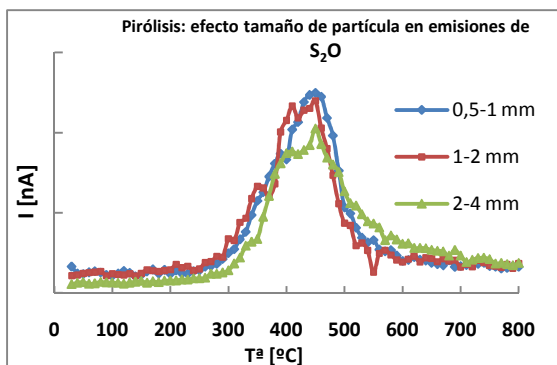


Gráficas AV.II.3 y AV.II.4. Efecto del tamaño de partícula en las emisiones de agua para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

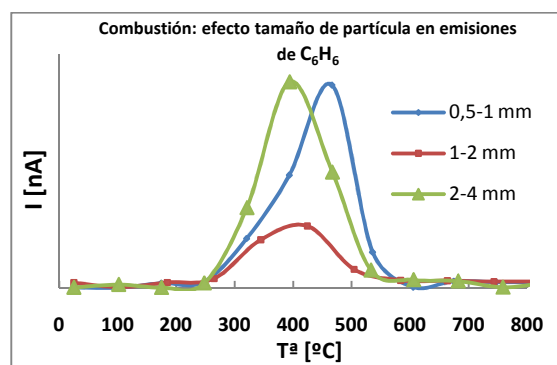
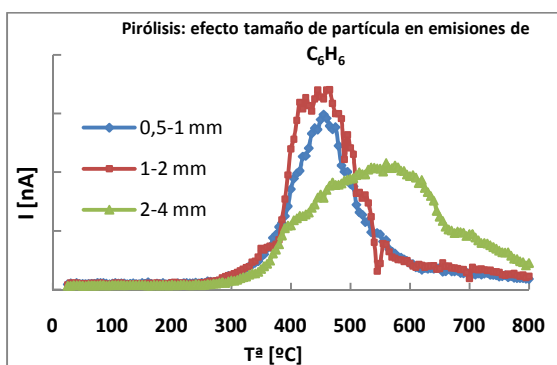


Gráficas A.V.II.5 y A.V.II.6. Efecto del tamaño de partícula en las emisiones de dióxido de carbono para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

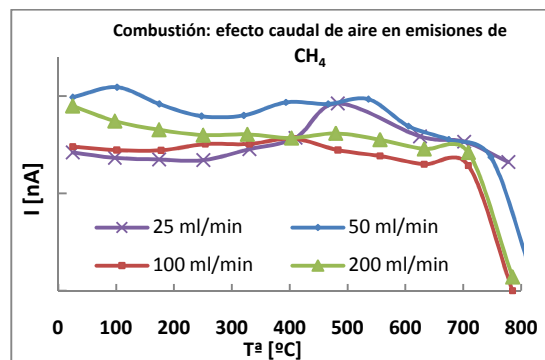
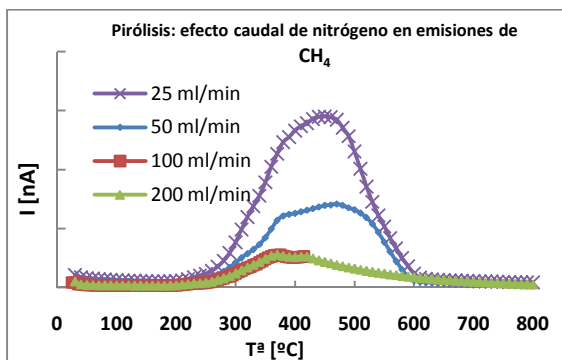


Gráficas AV.II.7 y AV.II.8. Efecto del tamaño de partícula en las emisiones de dióxido de azufre para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

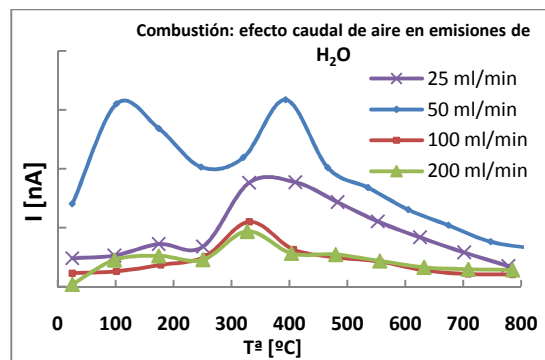
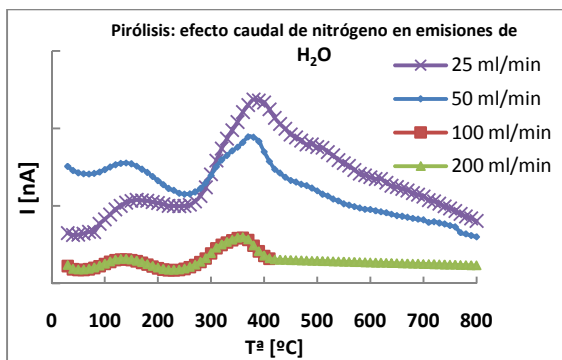


Gráficas AV.II.9 y AV.II.10. Efecto del tamaño de partícula en las emisiones de benceno para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

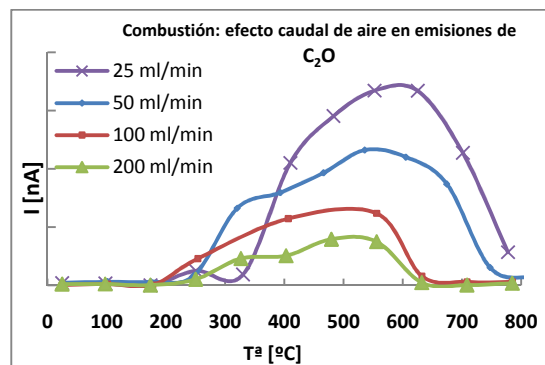
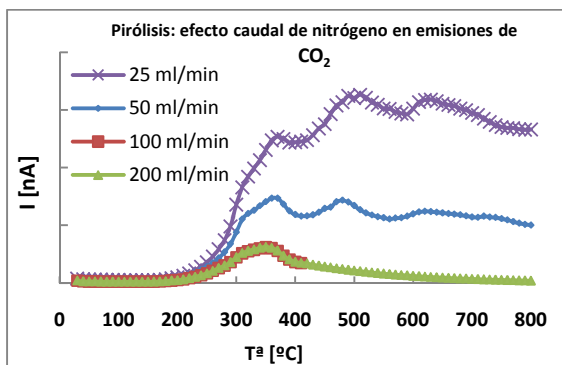
### AV.III. Efecto del caudal de agente en los procesos de pirólisis y combustión.



Gráficas AV.III.1 y AV.III.2. Efecto del caudal de agente en las emisiones de metano para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

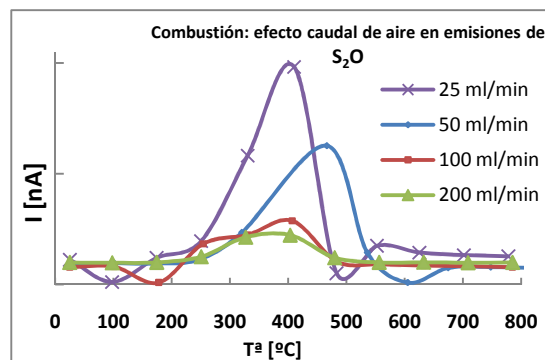
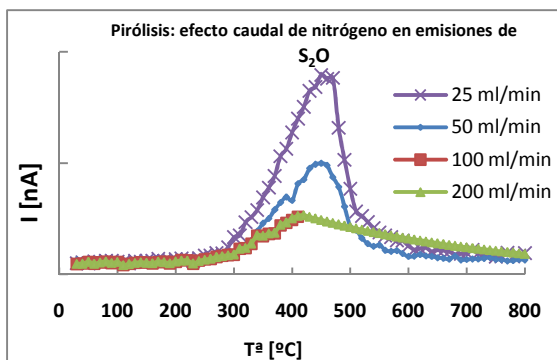


Gráficas AV.III.3 y AV.III.4. Efecto del caudal de agente en las emisiones de agua para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

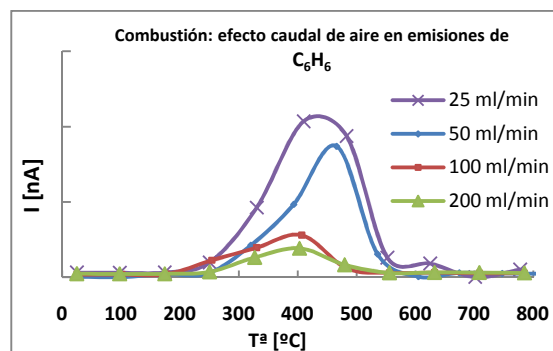
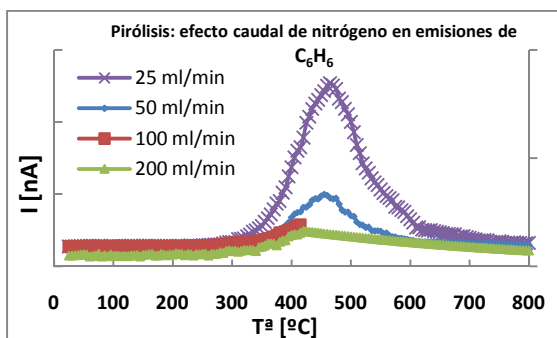


Gráficas AV.III.5 y AV.III.6. Efecto del caudal de agente en las emisiones de dióxido de carbono para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

# ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.

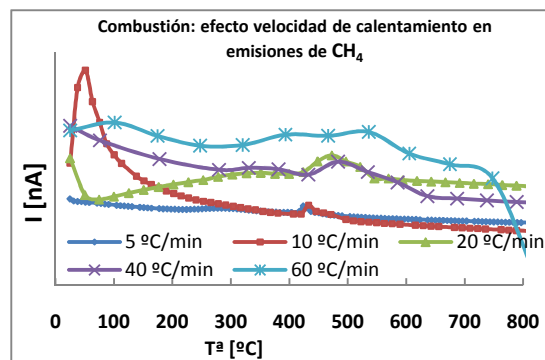
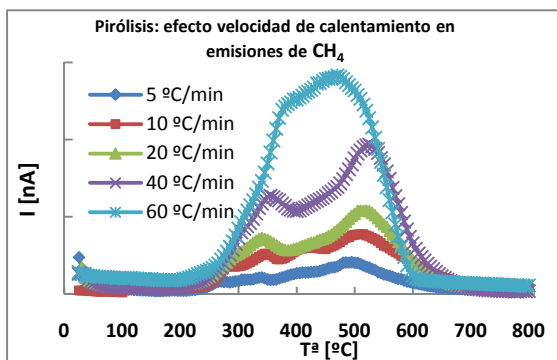


Gráficas AV.III.7 y AV.III.8. Efecto del caudal de agente en las emisiones de dióxido de azufre para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

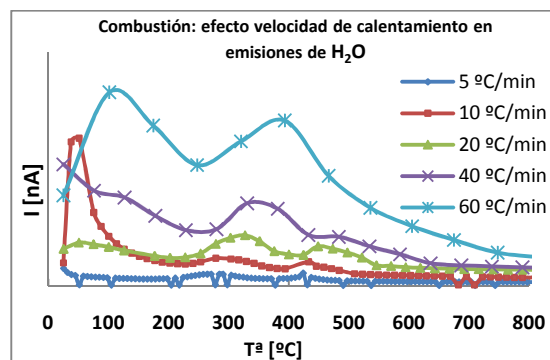
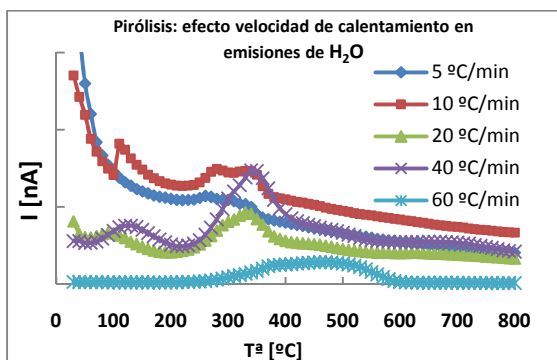


Gráficas AV.III.9 y AV.III.10. Efecto del caudal de agente en las emisiones de benceno para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

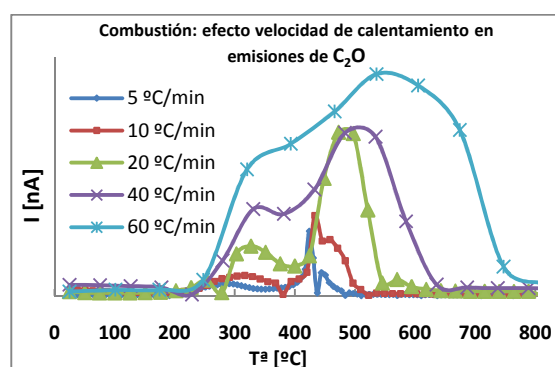
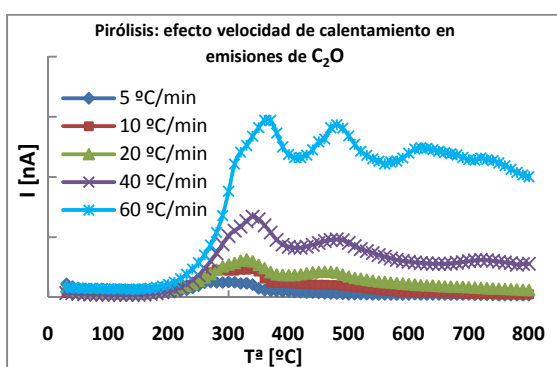
#### AV.IV. Efecto de la rampa de calentamiento en los procesos de pirólisis y combustión.



Gráficas AV.IV.1 y AV.IV.2. Efecto de la velocidad de calentamiento en las emisiones de metano para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

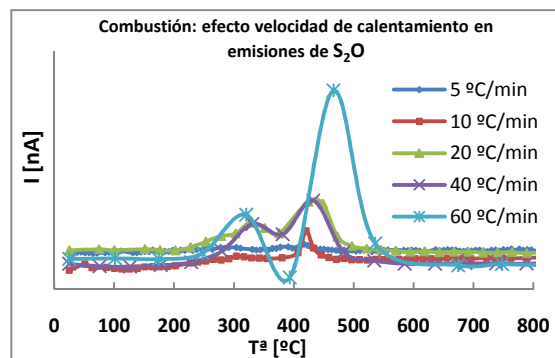
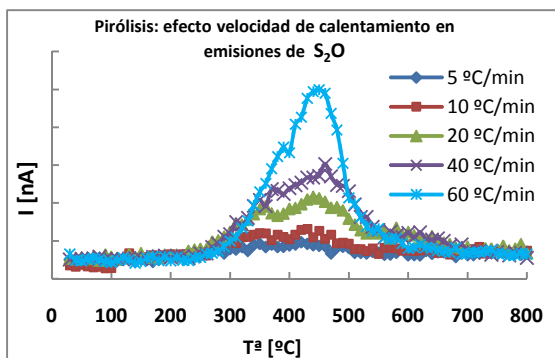


Gráficas AV.IV.3 y AV.IV.4. Efecto de la velocidad de calentamiento en las emisiones de agua para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

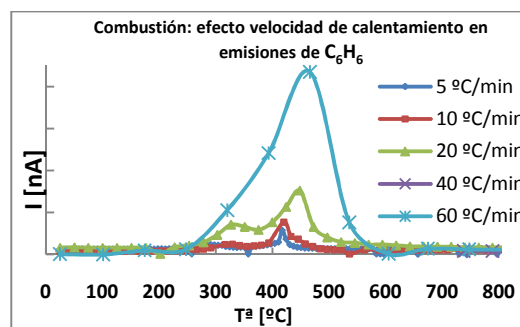
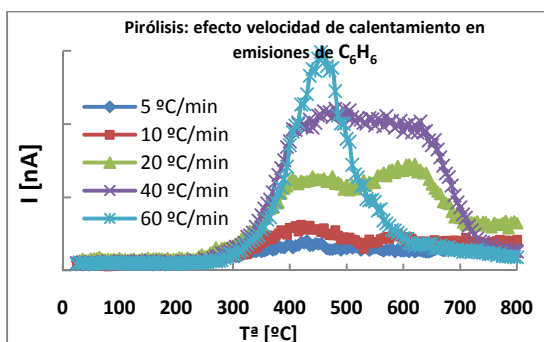


Gráficas AV.IV.5 y AV.IV.6. Efecto de la velocidad de calentamiento en las emisiones de dióxido de carbono para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA IMPLICADA EN LA DESCOMPOSICIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA DEL RESIDUO DE ACEITUNA. EMISIONES ASOCIADAS.



Gráficas AV.IV.7 y AV.IV.8. Efecto de la velocidad de calentamiento en las emisiones de dióxido de azufre para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.



Gráficas AV.IV.9 y AV.IV.10. Efecto de la velocidad de calentamiento en las emisiones de benceno para los procesos de pirólisis y combustión respectivamente.

*A los profesores por haber sabido transmitir y enseñar.  
A los compañeros por hacer que todo sea más agradable y sencillo.  
Y en especial a Silvia por demostrar siempre que es una  
buena amiga. De su profesionalidad no cabe duda.*