

*Universidad de Zaragoza. Escuela de Ingeniería y
Arquitectura. Departamento de Ingeniería Química
y Tecnologías del Medio Ambiente.*

Proyecto Fin de Carrera

Isaac Cabañero Sueiro



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

*Estudio cinético sobre la
devolatilización del cardo (2/2).
Anexos*

Director: Carmen Bartolomé Rubio

Ponente: Uxue Alzueta Ania

Septiembre 2011

Índice

Anexo 1. Introducción. La biomasa	5
1.1. Procedencia de la biomasa	5
1.2. Aplicaciones de la biomasa en el ámbito energético	5
1.3. Ventajas e inconvenientes del uso de la biomasa	6
1.4. Comparación con el uso de combustibles fósiles	6
1.5. Procesos para transformar la biomasa en energía	7
1.5.1. Pirólisis	
1.5.2. Combustión	
1.5.3. Gasificación	
1.6. Producción y consumo de biomasa en Europa	10
1.6.1. Europa	
1.6.2. España	
1.6.2.1. Plan de energías renovables	
1.6.2.2. Consumo de biomasa en España (año 2004)	
1.7. La co-combustión	12
1.7.1. Ventajas e inconvenientes	
1.7.2. El cardo como posible combustible en co-combustión con carbón	
1.8. Nuestro caso experimental: pirólisis del cardo	14
1.8.1. Etapas de la pirólisis	
1.8.2. Sistema experimental: Balanza termogravimétrica	
Anexo 2. Estudio del Estado del Arte	17
2.1. Introducción	17
2.2. Detalles de artículos científicos	18
2.3. Cinéticas de devolatilización	27
Anexo 3. Otros tipos de ecuaciones cinéticas estudiadas	31
Anexo 4. Gráficas (I)	33
Anexo 5. Gráficas (II)	38
Anexo 6. Gráficas (III)	43
Anexo 7. Gráficas (IV)	48

Índice de tablas

Anexo 1. Introducción. La biomasa

Tabla 1.1. Uso y composición del gas obtenido tras la gasificación según el agente gasificante utilizado

Tabla 1.2. Consumo de energía primaria en España en 2008 según el tipo de fuente de energía

Tabla 1.3. Análisis inmediato y elemental de dos carbones y dos biomásas

Índice de figuras

Anexo 1. Introducción. La biomasa

Figura 1.1. Fuentes de procedencia de la biomasa

Figura 1.2. Transformación y aprovechamiento de los productos de pirólisis

Figura 1.3. Producción de energía primaria con biomasa en la Unión Europea

Figura 1.4. Fotografía del cardo (*Cynara cardunculus*)

Figura 1.5. Modelo de Núcleo Decreciente

Figura 1.6. Esquema de una termobalanza

Anexo 2. Estudio del Estado del Arte

Figura 2.1. Visualización de las etapas de pirólisis a partir de un ejemplo de DTG

Figura 2.2. Visualización de las etapas de combustión a partir de un ejemplo de DTG

ANEXO 1. INTRODUCCIÓN. LA BIOMASA

1.1. PROCEDENCIA DE LA BIOMASA

La biomasa se almacena como se ha dicho anteriormente en los vegetales. Estos se aprovechan directamente en forma de residuos agrícolas, residuos forestales y como cultivos energéticos. Por otra parte las actividades humanas y animales también generan residuos que se aprovechan en depuradoras, basureros e industrias agroalimentarias, ganaderas y madereras tal como se muestra en la Figura 1.1.

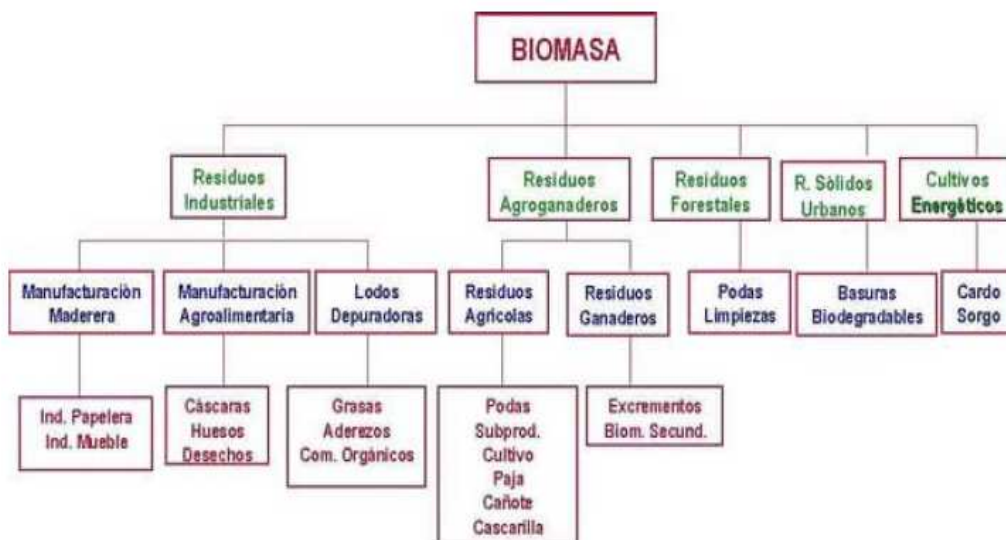


Figura 1.1. Fuentes de procedencia de la biomasa [3]

1.2. APLICACIONES DE LA BIOMASA EN EL ÁMBITO ENERGÉTICO

La biomasa tiene básicamente tres aplicaciones:

- Producción de energía térmica y/o eléctrica mediante la combustión directa de la biomasa. A escala industrial sirve para obtener vapor de agua que se puede utilizar como fluido térmico o para mover turbinas que a su vez generan electricidad a través de los alternadores adjuntos a las mismas.
- Producción de biocombustibles. Existen dos variedades: los bioalcoholes (obtenidos a partir maíz, caña de azúcar, patata....) y los bioaceites (obtenidos a partir de girasol, colza, soja...).

- Producción de gases combustibles que se utilizan para producir electricidad como sucede en las depuradoras de aguas residuales y de industrias ganaderas que digieren la materia orgánica para producir metano; o como sucede con la gasificación con la que se obtienen mayoritariamente CO e H₂.

1.3. VENTAJAS E INCONVENIENTES DEL USO DE LA BIOMASA

A continuación se van a hacer unas consideraciones sobre las ventajas e inconvenientes que puede representar la biomasa y su aprovechamiento energético.

Ventajas:

- *Medioambientales:* la emisión global de CO₂ cuando se quema la biomasa para producir energía eléctrica es cero, ya que fue capturado en su día durante el proceso de la fotosíntesis de las plantas.
- *Socioeconómicas:* se generan empleos en la limpieza de bosques (que a su vez evita el peligro de incendios), en el transporte de esta biomasa y en su aprovechamiento energético en plantas industriales. También aparecen empleos indirectos alrededor de estas industrias, así como se estimula el consumo en general al haber pueblos o ciudades cerca. También se activa la agricultura con la implantación de cultivos energéticos en terrenos no cultivados.
- *Económicas:* hay que tener en cuenta que con la co-combustión se ahorra en combustible fósil al tener que mezclarlo en determinada proporción con la biomasa y se evita la dependencia de otros países equilibrando la balanza de pagos al disminuir las importaciones.

Inconvenientes:

- *Su estacionalidad:* dependiendo de qué tipo de cultivos provenga, la biomasa se produce en determinadas fechas del año (dependencia de factores externos meteorológicos), por lo que el suministro no es continuo.
- *Baja densidad energética:* su combustión genera menor energía que los combustibles fósiles al tener menor poder calorífico que estos.
- *Dispersión:* su recogida puede estar lejos de la planta industrial y hay que transportarla.
- *Competencia con otros usos:* como es el caso de los cultivos agrícolas que están destinados normalmente como alimentos en vez de como combustibles.

1.4. COMPARACIÓN CON EL USO DE COMBUSTIBLES FÓSILES

Ventajas medioambientales del uso de la biomasa en vez del uso de combustibles fósiles como recurso energético:

- Disminuyen las emisiones de azufre, partículas, CO, NO_x e hidrocarburos.
- Ciclo neutro de CO₂ que no contribuye al efecto invernadero.
- Reducción de incendios forestales y de plagas de insectos al limpiar los bosques de estos desechos aprovechables energéticamente.
- Aprovechamiento de tierras de barbecho (sin usar) para la producción de cultivos energéticos.
- Independencia de la importación de combustibles.
- Mejora de la economía de los pueblos.

1.5. PROCESOS PARA TRANSFORMAR LA BIOMASA EN ENERGÍA

Existen distintos tipos de procesos que permiten un aprovechamiento energético de la biomasa. Éstos se pueden clasificar en:

- Métodos termoquímicos:

- Pirólisis
- Combustión
- Gasificación

Los métodos termoquímicos se van a describir con mayor detalle en los siguientes apartados.

- Métodos biológicos:

- Fermentación alcohólica: se transforma la biomasa en etanol (se obtiene un biocombustible o bioetanol al mezclarlo con la gasolina).
- Fermentación metánica: es una digestión anaerobia de la biomasa (normalmente húmeda) por bacterias para producir mayoritariamente metano.

1.5.1. PIRÓLISIS

La pirólisis es una combustión incompleta en ausencia de oxígeno a unos 500 °C ó más en la que la biomasa se transforma en gases (CO, CO₂, H₂ e hidrocarburos ligeros), líquidos (cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos y otras fracciones más pesadas) y un residuo sólido carbonoso denominado coque (carbón vegetal) dependiendo de las condiciones físicas en las que se realice la pirólisis (velocidad de

calentamiento, tiempo de residencia, presión, temperatura final, etc.) y del tipo de combustible y su tamaño de partícula.

Existen varias etapas en el proceso pirolítico de descomposición de la materia orgánica:

- De 100-200 °C se pierde la humedad (H_2O) y algunos componentes volátiles (CO_2).
- De 200-250 °C se desprenden hidrocarburos líquidos oxigenados como alcoholes y ácidos. Hacia los 275 °C se forman los hidrocarburos líquidos más ligeros. A más de 300 °C se generan productos carbonosos de alto peso molecular como son los alquitranes y el coque [4]. Esta fase se conoce como devolatilización primaria.
- La siguiente etapa es la devolatilización secundaria en la que se descomponen el coque y el alquitrán formados en la devolatilización primaria. Se forman gases adicionales como son el CH_4 , CO e H_2

Los procesos de pirólisis de biomasa se caracterizan porque se obtienen altos rendimientos de conversión de biomasa en alquitranes y gases volátiles (50-80 %), y bajos rendimientos en coque [5].

En la Figura 1.2 se puede apreciar cómo se transforman los productos obtenidos tras la pirólisis en sustancias aprovechables.

Los productos gaseosos de la pirólisis se suelen utilizar para obtener energía eléctrica a través de turbinas y motores; los sólidos generados (carbón vegetal) se usan como componentes en la mezcla de combustibles; y los líquidos (bio-aceites) pueden ser destinados a las dos funciones mencionadas y a la mejora de la calidad de la gasolina y del gasóleo.

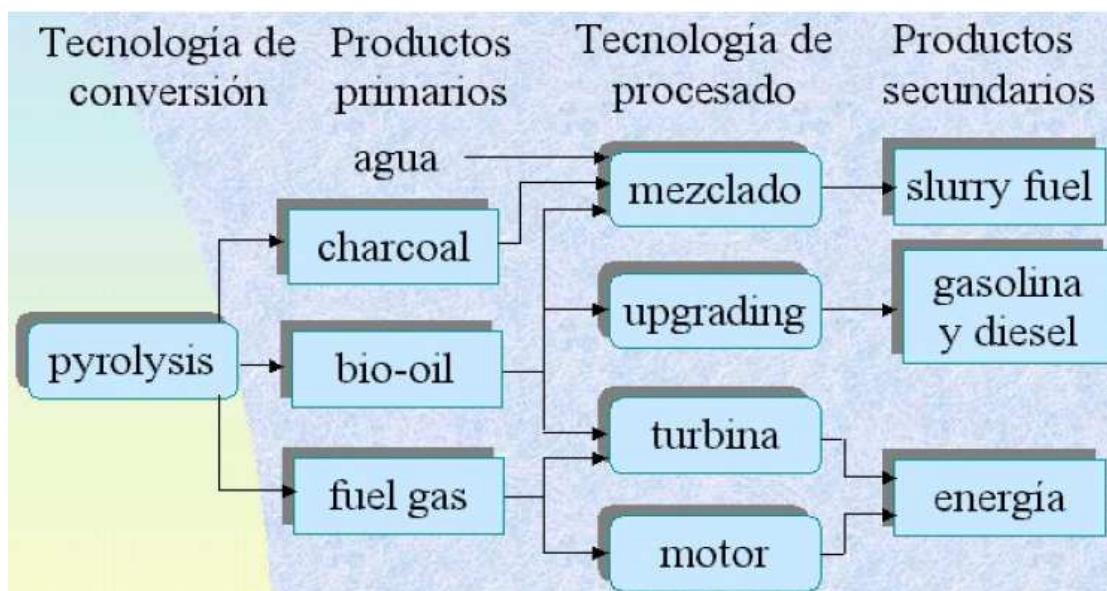


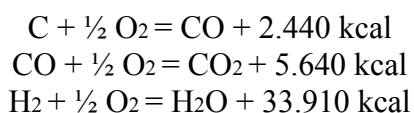
Figura 1.2. Transformación y aprovechamiento de los productos de pirólisis [6]

Es importante conocer el proceso de pirólisis ya que constituye la primera etapa de la combustión y de la gasificación. Su estudio se emplea también para analizar el

comportamiento de un determinado combustible durante la etapa de devolatilización del proceso de combustión.

1.5.2. COMBUSTIÓN

La combustión es un proceso exotérmico de oxidación con el que se transforma un combustible en CO₂, agua, cenizas y calor. Considerando carbono e hidrógeno los elementos mayoritarios de un combustible, su proceso es el siguiente [3]:



Las fases de la combustión son tres [7]:

- Fase de prerreacción: se forman radicales en los átomos de carbono e hidrógeno del combustible.
- Fase de oxidación: los radicales formados en la etapa anterior son muy inestables y reaccionan con rapidez con el oxígeno. En esta fase se produce la propagación de la llama con liberación de calor.
- Fase de terminación: se sintetizan los compuestos estables finales o gases de la combustión.

1.5.3. GASIFICACIÓN

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un combustible sólido es transformado en un gas combustible mediante un agente gasificante que puede ser aire, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno o una combinación.

Los productos que se obtienen con la gasificación dependen del agente gasificante utilizado según muestra la Tabla 1.1, donde PCS indica el Poder Calorífico Superior del correspondiente agente gasificante:

Tabla 1.1. Uso y composición del gas obtenido tras la gasificación según el agente gasificante utilizado [6]

AGENTE GASIFICANTE Y PCS (MJ/m³)	COMPOSICIÓN DEL GAS OBTENIDO (en % en volumen)	[5]						USO
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	C ₂	
Aire <6	16 20 12 2 50 -	combustible						
Oxígeno 10-20	32 48 15 2 3 -	combustible gas de síntesis						
Vapor de agua 10-20	50 20 22 6 - 2	combustible gas de síntesis						
Hidrógeno >30		sustituto del gas natural						

Los gases obtenidos se utilizan en turbinas para generar electricidad, en calderas para la generación de calor o se recogen como gases de síntesis (reactivos).

1.6. PRODUCCIÓN Y CONSUMO DE BIOMASA EN EUROPA

La mayor parte de la biomasa utilizada en Europa para producir energía procede de residuos generados en industrias agroalimentarias o de transformación de la madera, y sólo en algunos casos procede de las actividades agrícolas o forestales tradicionales.

1.6.1. EUROPA

Se sabe que en el año 2004 en Europa, el 4% de la energía primaria procedía de biomasa alcanzando una cantidad de 55.439 ktep (una kilotonelada equivalente de petróleo equivale a $4.19 \cdot 10^4$ kJ), lo que representa el 54% de las energías renovables. La mayoría fue destinada a proporcionar calor a viviendas unifamiliares, bloques de pisos y en redes de calefacción centralizada. El 83% se utilizó para usos térmicos y el 17% para producir electricidad [1]. Francia, Suecia y Finlandia son los países que más están potenciando este tipo de energía según se muestra en la Figura 1.3.

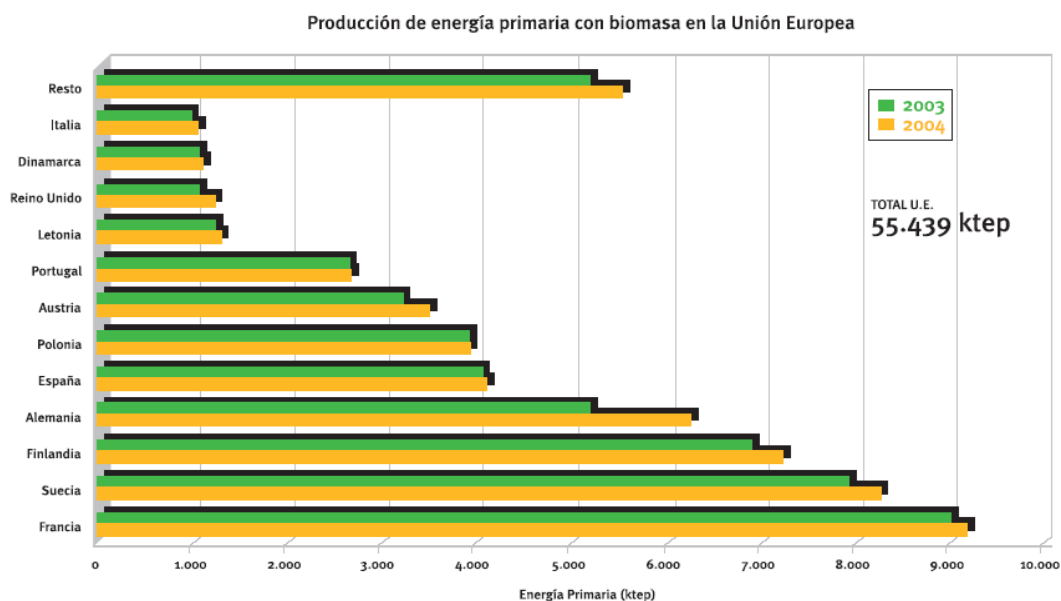


Figura 1.3. Producción de energía primaria con biomasa en la Unión Europea [1]

Con el ritmo actual de crecimiento de la producción de energía primaria con biomasa es difícil que se cumplan los objetivos establecidos en el Libro Blanco de la Energías Renovables de la Unión Europea, que los fija en 100.000 ktep para 2010. En dicha fecha se alcanzarán sólo 77.700 ktep (en 2004 se alcanzaron 55.400 ktep). Este objetivo se puede cumplir si los países europeos más habitados y con mayores recursos forestales como Francia, Alemania, España e Italia, intensifican sus esfuerzos con la biomasa.

1.6.2. ESPAÑA

En España se utilizó la biomasa como fuente de energía en pequeños hornos y calderas y también como combustible doméstico hasta 1960, fecha en la que se inicia el resurgimiento económico de la postguerra que permite un desarrollo social e industrial con base en los combustibles derivados del petróleo. Desde entonces la biomasa se utilizó de manera marginal hasta que se aplica en 2005 con las políticas energéticas europeas el Plan de Fomento de Energías Renovables que utiliza la biomasa como recurso energético por tres razones: impulsar económica y socialmente el desarrollo de zonas rurales, eliminar residuos o deshechos y reducir las emisiones de CO₂ [1].

1.6.2.1. PLAN DE ENERGÍAS RENOVABLES

En el año 2007, el 80% del abastecimiento energético de España provenía de energías fósiles, el 13% de la energía nuclear y el 6% de energías renovables [1]. El objetivo del PER (Plan de Energías Renovables en España 2005-2010) era obtener más del 12% de la energía primaria de fuentes de energías renovables para el año 2010. Objetivo que todavía no se había conseguido en 2008 que fue del 7.5% como se muestra en la Tabla 1.2 [1, 3]. Estos objetivos se pretenden conseguir potenciando la co-combustión en centrales térmicas de carbón con los cultivos energéticos.

Tabla 1.2. Consumo de energía primaria en España en 2008 según el tipo de fuente de energía [1]

Fuente de energía	Consumo (ktep)	Consumo %
Petróleo	68.110	47.8
Gas natural	34.783	24.5
Carbón	13.917	9.8
Nuclear	15.368	10.8
Biomasa y residuos	5.151	3.6
Eólica	2.735	1.9
Hidráulica	2.001	1.4
Biocarburantes	601	0.4
Solar	346	0.2
Geotérmica	8	0.0
Total	142.070	100
Total origen renovable	10.842	7.5

1.6.2.2. CONSUMO DE BIOMASA EN ESPAÑA (AÑO 2004)

Andalucía, Galicia y Castilla-León son las comunidades autónomas españolas con un mayor consumo de biomasa ya que cuentan con amplias zonas boscosas y agrestes que utilizan las industrias forestales y agrícolas.

1.7. LA CO-COMBUSTIÓN

En la actualidad se está empleando el proceso de **co-combustión** en centrales térmicas de carbón convencionales ya en funcionamiento. Es una tecnología que podría permitir a la biomasa (sobre todo a la biomasa residual seca) entrar dentro del panorama energético español. Consiste en la sustitución de parte del carbón empleado en la central, entre el 5 y el 20 % en base energética, por biomasa.

1.7.1. VENTAJAS E INCONVENIENTES

La co-combustión ofrece las siguientes *ventajas* frente a las plantas de biomasa:

- Ahorro en infraestructuras, ya que se aprovechan las propias instalaciones de la planta de combustión de carbón (ciclo de vapor, sistemas eléctricos, sistema de refrigeración y, al menos, parte de la caldera).
- Mejor rendimiento a la hora de generar electricidad. La biomasa tiene menor densidad energética que la mezcla de biomasa con combustible fósil.
- Flexibilidad temporal: Una planta de biomasa puede tener que detener su combustión debido a la escasez de recursos forestales o agrícolas que no se producen en una determinada época del año. Por el contrario, una planta de co-combustión, si no dispone de biomasa suficiente, siempre puede disminuir la proporción de ésta en la mezcla o utilizar sólo combustible fósil.
- Se reducen las emisiones de NO_x debido al efecto sinérgico de la biomasa con el carbón [8].

Pero también existen *inconvenientes* en el uso de la co-combustión frente a las plantas de biomasa:

- Mayores costes de operación e instalación de los pretratamientos de la biomasa, sobre todo en el caso de centrales térmicas de carbón pulverizado.
- Escasez o ausencia de primas a la producción de electricidad para grandes centrales térmicas de co-combustión (con porcentajes de biomasa bajos) ya que este caso no lo contempla el RD 2818/1998.
- Inseguridad sobre el funcionamiento correcto de la caldera con la mezcla de combustibles para la cual no fue diseñada.

1.7.2. EL CARDO COMO POSIBLE COMBUSTIBLE EN CO-COMBUSTIÓN CON CARBÓN

La Comisión de la Unión Europea está dedicando recursos a la investigación sobre la utilización de nuevos combustibles para reducir las emisiones de CO₂.

La idea de utilizar cardo como biomasa en la co-combustión es debido a su gran PCI (Poder Calorífico Inferior), a que es una planta autóctona, a que se adapta bien a zonas áridas (requiere poco trabajo para cultivarla) y porque se pueden obtener 15-25 toneladas por hectárea y año [3] sin consumir cantidades importantes de recursos hídricos.



Figura 1.4. Fotografía del cardo (*Cynara cardunculus*) [3]

El contenido calórico del cardo, con 0% de humedad, es de aproximadamente $1.67 \cdot 10^4$ kJ/kg. Si se compara con el contenido calórico del petróleo ($4.19 \cdot 10^4$ kJ/kg) o el carbón de antracita ($2.93 \cdot 10^4$ kJ/kg), se puede afirmar que una tonelada de biomasa seca de cardo tiene el mismo contenido calórico que 400 kg de petróleo o 571 kg de antracita [3].

A continuación se incluye en la Tabla 1.3 una comparación entre el análisis elemental e inmediato de una muestra general de cardo con varios carbones y una muestra de corteza de pino [9]. Obviamente, los valores de esta tabla pueden variar dependiendo de la procedencia geográfica, edad y parte específica de la biomasa analizada. El PCI está expresado en kilocalorías por kilogramo (una kilocaloría equivale a 4,18 kJ).

Tabla 1.3. Análisis inmediato y elemental de dos carbones y dos biomásas

%		Lignito	Antracita	Cardo	Corteza de pino
ANÁLISIS INMEDIATO					
Humedad		-	-	-	-
Volátiles		25,8	37,6	72,3	72,9
Carbón fijo		34,0	49,08	17,3	24,2
Cenizas		40,2	13,32	9,9	2,90
ANÁLISIS ELEMENTAL					
Carbono		50,8	70,3	44,2	52,9
Hidrógeno		3,5	4,4	6,4	6,3
Nitrógeno		1,27	2,00	0,76	0,5
Azufre		0,84	0,60	0,12	0,05
Cloro		0,01	0,02	0,71	0,01
Oxígeno		3,4	9,3	37,9	37,6
PCI	(kJ/kg)	19.315	27.366	1.605	18.709

Otra ventaja es que el cardo contiene menos azufre y nitrógeno que los carbones, así se generan menos lluvias ácidas durante su combustión.

El principal inconveniente de la combustión del cardo es que se suele obtener un alto contenido en cenizas y cloro (Cl), causando depósitos y corrosión de las calderas.

Estos problemas pueden resolverse con la co-combustión con carbón, frecuentemente rico en silicatos de aluminio y azufre que actuarían como sustancias protectoras frente a esta corrosión [10].

1.8. NUESTRO CASO EXPERIMENTAL: PIRÓLISIS DEL CARDO

La pirólisis llevada a cabo es un tipo de reacción sólido-gas no catalítica (heterogénea) entre dos fases: sólida (biomasa) y gaseosa (inerte, aire, vapor de agua, oxígeno, etc.).

Para conocer la ecuación cinética de pirólisis que es lo que se ha hecho con nuestros datos experimentales es necesario saber que la velocidad de la reacción del proceso depende de dos etapas: reacción química y etapa física (transferencia de materia o de calor). La etapa más lenta se denomina etapa controlante y es la que va a influir más en la ecuación cinética y por tanto en la reacción global del proceso.

1.8.1. ETAPAS DE LA PIRÓLISIS

- Reacción química:
En este caso no hay agente reactivo en la fase gaseosa, pero es el gas inerte el que transmite el calor hasta el interior del sólido o biomasa. Comprende dos etapas:
 1. Secado de la biomasa
 2. Devolatilización o descomposición térmica del sólido: produce volátiles condensables y no condensables (que pueden utilizarse como combustibles) y el residuo carbonoso o char.
- Etapas físicas:
Para explicar los procesos físicos hay que plantear un modelo de reacción. Para el caso de la biomasa se suele utilizar el **Modelo del Núcleo Decreciente** que aparece en la Figura 1.5. En este modelo el agente gaseoso se desplaza hasta la superficie externa de la partícula sólida, reacciona con ella y con el resto de la partícula quedando cada vez un núcleo más pequeño y cenizas.

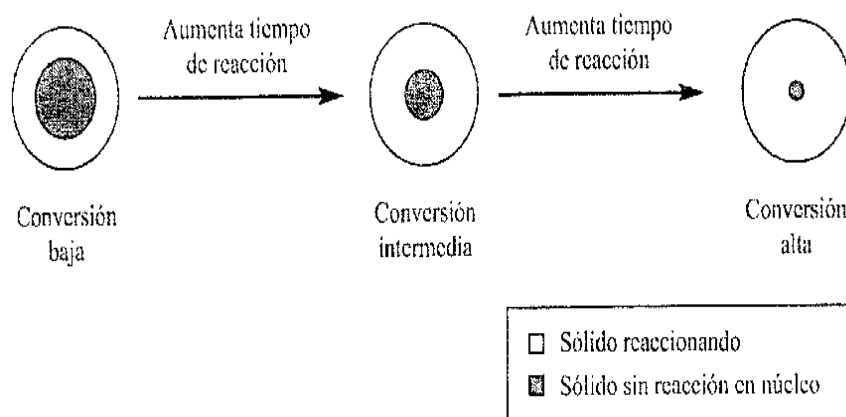


Figura 1.5. Modelo de Núcleo Decreciente [11]

1. Etapa de transferencia externa de materia. Difusión del gas desde la fase gaseosa hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que lo rodea.
2. Etapa de transferencia interna de materia. Difusión del gas a través de la capa de cenizas hasta la superficie del núcleo del sólido. Para estas dos primeras etapas de pirólisis, es más correcto decir que existe una etapa de transferencia externa de calor y una etapa de transferencia interna de calor a través del gas.
3. En esta última etapa vendría la reacción del gas con el sólido en la superficie de reacción, pero en pirólisis, como el gas es inerte, no tiene lugar esta etapa.

1.8.2. SISTEMA EXPERIMENTAL: BALANZA TERMOGRAVIMÉTRICA

Para llevar a cabo la pirólisis a pequeña escala en el laboratorio se utilizó una balanza termogravimétrica con el fin de obtener el modelo que describe la cinética y los parámetros que afectan a la velocidad como es la constante cinética.

Este instrumento mide la evolución del peso de una muestra de biomasa en función del tiempo y de la temperatura. Se registran los datos y se obtienen además otros de velocidad de la reacción y porcentajes de pérdida de masa. A partir de esta información se prueban modelos de la bibliografía y se hallan los dos factores de los que depende la constante cinética: el factor preexponencial y la energía de activación.

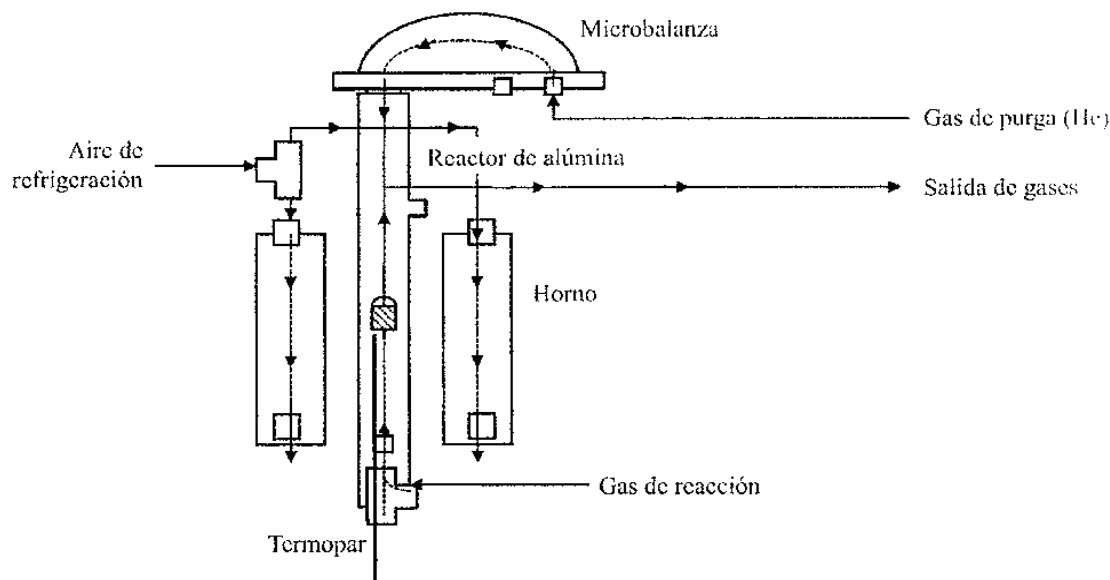


Figura 1.6. Esquema de una termobalanza [11]

Este tipo de equipo normalmente suele operar desde temperatura ambiente hasta los 1200 °C, tanto en atmósfera inerte como en atmósfera oxidativa.

Componentes de una termobalanza [12]:

- Una balanza analítica sensible: su intervalo más común de medida es 5-20 mg. Suele disponer cerca de la muestra de un termopar para medir la temperatura real.

- Un horno que suele operar desde temperatura ambiente hasta los 1500 °C con velocidades de calentamiento o enfriamiento de hasta 200 °C/min.
- Un sistema de gas de purga (a elegir) para generar una atmósfera inerte al horno o a veces oxidativa cuando interesa la combustión.
- Ordenador que controla la instrumentación y registra y muestra los datos experimentales.

ANEXO 2. ESTUDIO DEL ESTADO DEL ARTE

2.1. INTRODUCCIÓN

Se utiliza la biomasa (residuos de madera, el trigo, paja, residuos sólidos urbanos...) en general con la finalidad de disminuir las emisiones globales de CO₂ en la atmósfera ya que la biomasa almacena en su interior en forma de lignocelulosa el CO₂ captado por la planta durante la fotosíntesis. A su vez se reduce la contaminación ambiental ya que la biomasa tiene menos contenido en azufre y en nitrógeno en su composición y así se evita emitir a la atmósfera tanto SO_x y NO_x tras la combustión.

El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica más común utilizada para estudiar los procesos de pirólisis y combustión a escala de laboratorio. En él se mide la pérdida de masa de la muestra con el tiempo y la temperatura sin grandes dificultades técnicas ni importantes inversiones económicas. De esta forma se puede conocer a qué temperatura empiezan las reacciones de descomposición y de combustión y también se pueden obtener los parámetros cinéticos que gobiernan estos procesos térmicos utilizando la ecuación de Arrhenius, los cuales sirven también para poder diseñar a escala industrial los reactores de pirólisis, los hornos de combustión y los gasificadores. Estas constantes cinéticas son la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción. La energía de activación afecta a la sensibilidad de la temperatura y por tanto a la velocidad de la reacción; mientras que el factor preexponencial depende del tipo de material o biomasa que se utilice en el proceso térmico. Sin embargo, los valores que toman estos dos parámetros cinéticos dependen de diferentes factores como son las tasas de calentamiento, el tamaño (efectos de transferencia de calor interno), la humedad y la composición química de la muestra y el medio de calefacción (pueden existir diferencias significativas entre la temperatura de la muestra y el control del termopar). Por tanto, hay que tener en cuenta estas condiciones al comparar con constantes cinéticas de la bibliografía [13]. Incluso se pueden obtener valores cinéticos diferentes para muestras de la misma especie de biomasa según la procedencia geográfica, la edad o la parte específica de la planta [14]. También se utiliza la termogravimetría cuando se quiere conocer los componentes esenciales de una sustancia extraña al verlos reflejados en las gráficas TGA en forma de picos. El TGA es útil a pequeña escala cuando no se conocen los procesos de degradación térmica de una sustancia nueva susceptible de convertirse en combustible. Algunos ejemplos en los que se han utilizado estas técnicas en la búsqueda de nuevos combustibles son el aceite de palma y la pizarra bituminosa de Pakistán, cuyas reservas eran de 2.7 [15] y 10¹⁰ [16] toneladas respectivamente en el año 2000.

Es en los países en vías de desarrollo donde la biomasa juega un papel crucial a la hora de obtener energía, donde la mayor parte de la población no tiene acceso a la electricidad y deben utilizar la biomasa directamente en sus hogares en forma de madera y carbón vegetal.

Por otro lado, ha aumentado la competencia entre el uso de biomasa como combustible o como alimento. Lo que seguro que son convenientes usar como biomasa son los residuos sobrantes de los productos alimenticios como la cáscara de arroz y plantas no comestibles procedentes de zonas no cultivadas como ocurre por ejemplo con las malas hierbas que crecen en los terrenos, el junco y el bambú [17]. Como ejemplo se puede citar el de Malasia. La siembra y el procesamiento del aceite de palma generan alrededor de dos millones de toneladas de residuos cada año en forma de troncos y hojas de palma, racimos y desechos de frutas [18]. La ventaja principal del uso de residuos de aceite de palma como biomasa en Malasia radica en que existen condiciones climáticas favorables de cultivo durante todo el año y es por eso que se produce en abundancia [19]. La mitad de los residuos de la agricultura se destinan para la obtención de energía, lo que contribuye a un 20 % de la energía primaria que demandan las industrias del país.

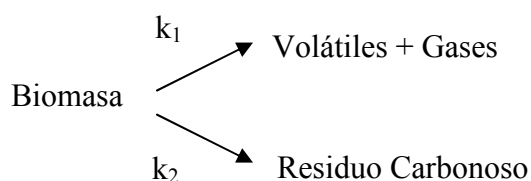
Otra opción es el cultivo de microalgas en aguas dulces o saladas cuya principal ventaja es su eficiencia fotosintética que permite un crecimiento más rápido y una mayor producción de biomasa. Se caracterizan por un bajo contenido de oxígeno, un alto valor calorífico de 29 MJ/kg y una viscosidad baja de 0,10 Pa/s [20]. También se utilizan los lodos de depuradora, las basuras orgánicas urbanas y los estiércoles de los animales como biomasa en incineración y también en co-combustión; un tratamiento térmico diferente que no entra dentro del alcance de este proyecto es la fermentación anaerobia, de esta forma se obtiene biogás que posteriormente es usado como combustible [21]. Los procesos termoquímicos que sufren estas materias primas en un reactor para obtener energía de forma general son los siguientes: primero pirólisis y luego gasificación y/o combustión.

Por otro lado, se está estudiando utilizar una nueva tecnología de pirólisis para reducir la masa de la basura doméstica y también para convertir un producto peligroso o tóxico en uno inocuo como es el caso de los residuos hospitalarios que contienen restos biológicos que pueden transmitir enfermedades. Ambos productos pueden utilizarse como biomasa si se aplican los pretratamientos adecuados [22].

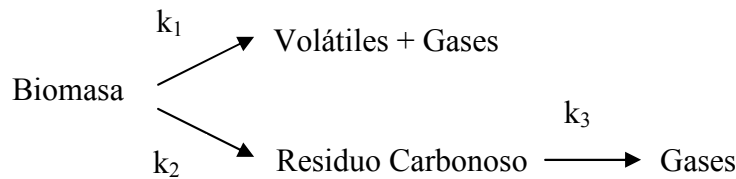
2.2. MODELADO CINÉTICO

La pirólisis de materiales lignocelulósicos implica un gran número de reacciones químicas en paralelo y en serie que transforman la biomasa en gases (volátiles de bajo peso molecular como el CO, CO₂ y el agua), líquidos (alquitrán o ‘tar’ que es una mezcla de compuestos anhidros de alto peso molecular) y sólidos (residuo carbonoso o ‘char’ con un alto contenido en carbono).

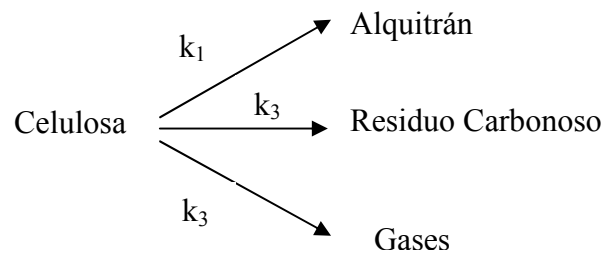
Existen numerosos modelos cinéticos de pirólisis de biomasa planteados por diferentes autores: Koufopanos y cols. [23] y Di Blasi y cols. [24] propusieron el siguiente esquema de reacción:



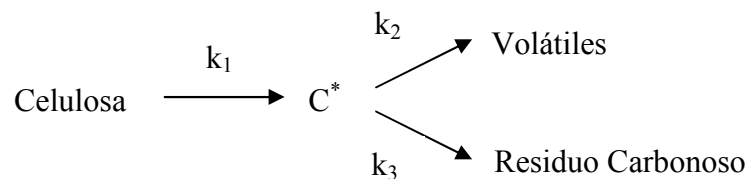
Una modificación del anterior fue propuesta por Sadhukhan y cols. [25] en el que finalmente el residuo carbonoso también se descomponía en un producto gaseoso:



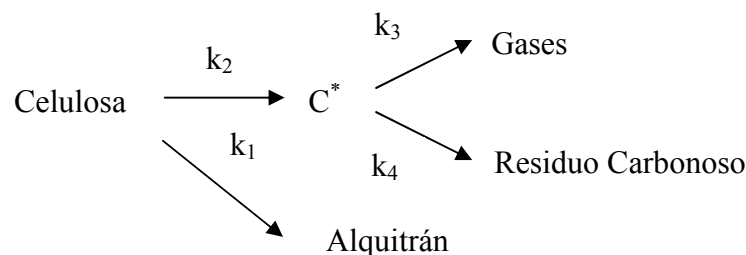
Agrawal [26] sugirió el siguiente modelo:



Conesa y cols. [27] emplearon un modelo en el que aparece la activación de la celulosa (C^*) como un componente intermedio llamado anhidrocelulosa:



Finalmente, Kilzer-Broido [28] estudiaron la reacción según el siguiente esquema:



El modelo general de descomposición de la biomasa que propuso Agrawal [26] también lo utilizaron Shafizadeh y cols. [29] para describir la devolatilización de la madera. También es necesario decir que lo que se calcula en las simulaciones del cardo con las diferentes cinéticas de la bibliografía estudiada es una constante cinética global k , que equivale a la suma de las tres reacciones en paralelo para el modelo de Agrawal [26], es decir:

$$k = k_1 + k_2 + k_3$$

A su vez k tiene una dependencia con la temperatura según la Ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde $k(T)$ es la constante cinética de reacción, T es la temperatura en Kelvin, A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación y R es la constante universal de los gases.

En la mayoría de los casos de la bibliografía se ha definido la velocidad de reacción como sigue a continuación [30]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) * f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde α es el grado de conversión másico, t es el tiempo y $f(\alpha)$ es una función que representa el mecanismo de reacción. Ésta depende del mecanismo que controle la reacción y del tamaño y forma de las partículas reactantes [35].

Los mecanismos R_n consisten en una contracción isotrópica (disminuye de tamaño de forma proporcional reduciendo el radio) de la partícula reactante (cilíndrica si es R_2 y esférica o cúbica si es R_3) con velocidad constante, aunque en realidad esto es una suposición teórica ya que las partículas no suelen tener una forma geométrica concreta y su contracción se produce de forma anisotrópica [42]. Según este modelo, se producen reacciones heterogéneas en el límite de la superficie del sólido sin reaccionar y la capa de cenizas totalmente convertidas. Si la reacción sigue una cinética de primer orden F_1 , entonces la velocidad del proceso queda gobernada por la reacción química [13].

Por otro lado, los mecanismos de crecimiento de núcleo al azar (A_n) tienen lugar bajo atmósferas reactivas en las que se produce el crecimiento del producto en forma de cristales en las dislocaciones o huecos de la superficie del reactante sólido [43].

En los mecanismos de difusión se transmite el calor a través del gas inerte y se liberan los volátiles. La D_1 es una difusión unidimensional con concentración variable de la partícula con la posición a lo largo de una sola dirección. La difusión que se produce en partículas cilíndricas es la D_2 en las que el gradiente de concentración cambia con el radio, pero es constante en la dirección z (a lo largo del cilindro). La Ecuación de Jander ó D_3 es una difusión que se produce en las tres dimensiones de una esfera. Por último, la D_4 o Ecuación de Ginstling-Brounshtein consiste en una difusión que tiene lugar en el exterior de una partícula esférica [13]. La Ecuación de Zhuravlev Zh o D_5 es una modificación de la Ecuación de Jander cuya suposición se basa en que la actividad de la partícula de biomasa es proporcional a la fracción del material sin reaccionar [44].

Se han utilizado las unidades del Sistema Internacional para cada parámetro en las simulaciones:

$$T \text{ en } K \text{ (Kelvin)}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{mol * K}$$

$$E_a \text{ en } \frac{J}{mol}$$

$$\beta \text{ en } \frac{K}{min}$$

$$A \text{ en } min^{-1}$$

Las unidades del grado de reacción α son unidimensionales según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde m_0 es la masa inicial de la muestra, m_t es la masa de la muestra en el tiempo t y m_f es la masa final de la muestra.

Las energías de activación (E_a) de pirólisis de biomásas similares a la madera suelen estar comprendidas entre 56 y 174 kJ/mol [14]. Estas diferencias de valores se deben principalmente a los equipos de pirólisis utilizados, las características de la muestra (tipo, tamaño y masa) y al tratamiento matemático de los datos experimentales.

Entre los datos experimentales presentados en la bibliografía hay casos de pirólisis en los que la muestra se reduce hasta llegar a un 20% de la masa inicial [17], como se verá más adelante, en los datos manejados en este proyecto se llega a reducir la muestra hasta valores de un 23% de la masa inicial.

En el proceso de pirólisis existen fundamentalmente tres etapas de mayor pérdida de masa: en la primera se pierde la humedad (intervalo de color negro); la segunda se corresponde con la degradación de la celulosa y de la hemicelulosa que son volátiles ligeros (intervalo de color rojo); y finalmente se produce la descomposición de la lignina y del resto de volátiles pesados (intervalo de color azul). Estos tres componentes principales de la biomasa se descomponen en los siguientes rangos de temperatura: 225–325 °C, 305–375 °C y 250–500 °C [37]. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 2.1, donde se observa cómo varía la velocidad del proceso de pirólisis de una muestra de paja de la planta del algodón para diferentes tasas de calentamiento [38]:

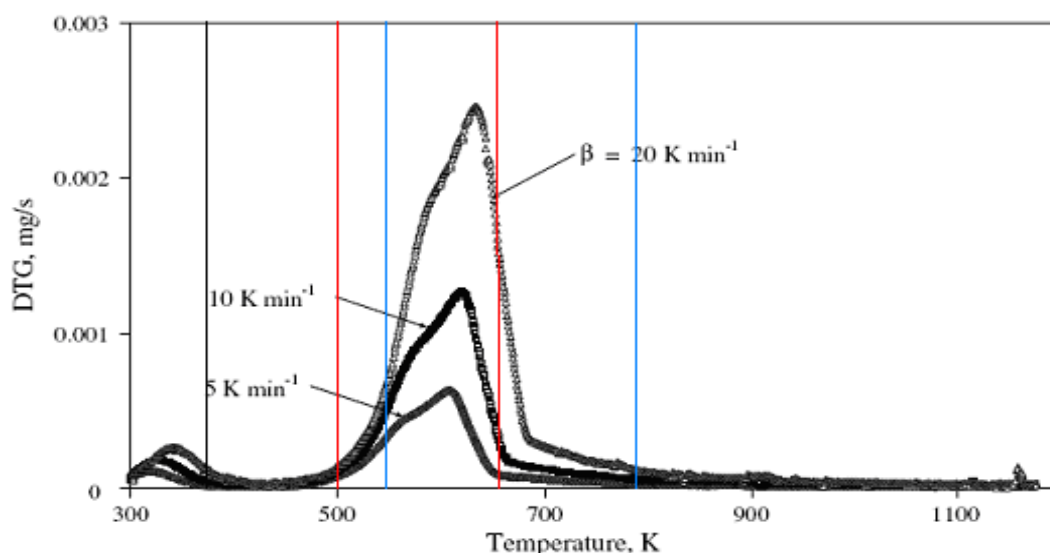


Figura 2.1. Visualización de las etapas de pirólisis a partir de un ejemplo de DTG

Cuando se realiza la combustión de biomasa hay que añadir otra etapa más que es la combustión del ‘char’ que ocurre entre 315 y 615°C (intervalo de color verde) [35]. Por ello, en las gráficas obtenidas en el TGA aparece un pequeño pico que indica la pérdida de humedad y un pico mayor que comprende el proceso global de devolatilización. En la combustión se obtiene lo mismo, pero hay que añadir otro pico mayor que representa la combustión del sólido carbonoso. Un ejemplo de ello se tiene en la Figura 2.2, donde se muestra la velocidad del proceso de co-combustión de serrín de pino con carbón (expresado en unidades de porcentaje de peso inicial de muestra respecto del tiempo) [35] para diferentes combinaciones de porcentaje de mezclas:

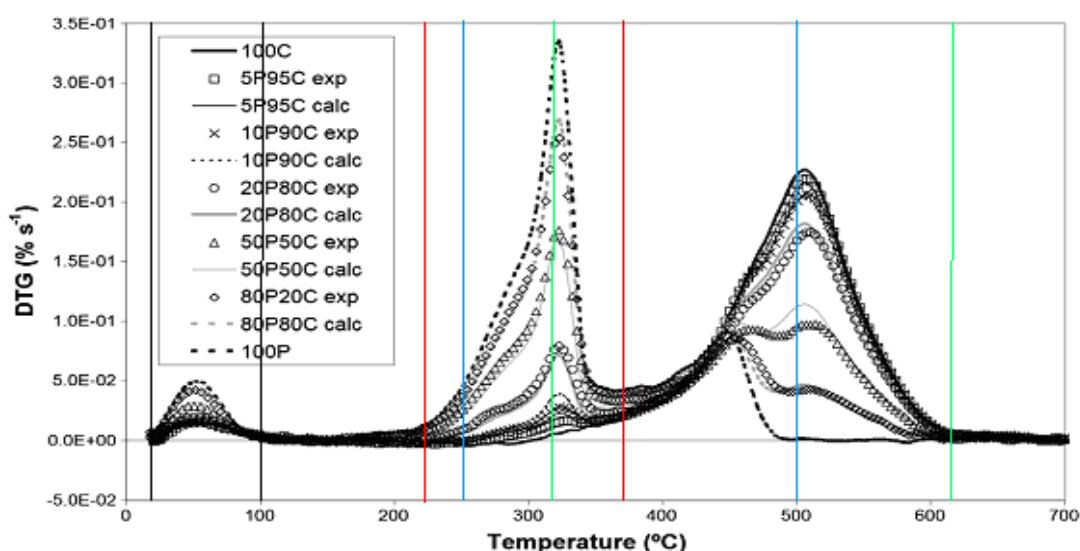


Figura 2.2. Visualización de las etapas de combustión a partir de un ejemplo de DTG

En general, los materiales sólidos biomásicos están formados por múltiples componentes, de ahí que su descomposición térmica implique un gran número de reacciones. Sin embargo, el análisis termogravimétrico sólo mide la pérdida de peso general debido al conjunto de estas reacciones, es decir, que el TGA sólo proporciona información sobre la cinética de la reacción global en lugar de las reacciones individuales [15].

2.3. CINÉTICAS DE DEVOLATILIZACIÓN

Las cinéticas estudiadas en los artículos bibliográficos se refieren a la etapa de devolatilización que es cuando mayor pérdida de peso ocurre durante el proceso de pirólisis.

Como ya se vio en la Ecuación 2, la velocidad de reacción se define de la siguiente manera [30]:

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

El grado de conversión se definió según la Ecuación 3 como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}$$

La constante cinética de reacción se describió mediante la Ecuación de Arrhenius (Ecuación 1):

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

Así se tiene que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 4})$$

La forma matemática de resolución podría ser mediante logaritmos neperianos [17].

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} - \ln f(\alpha) = \ln A - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Para obtener los parámetros cinéticos simplemente se representaría gráficamente:

$$\ln \frac{d\alpha}{dt} - \ln f(\alpha) \text{ frente a } -\frac{1}{T}.$$

También hay que tener en cuenta que el término $\frac{d\alpha}{dt}$ es conocido ya que disponemos de datos TGA de $\frac{dm}{dt}$. La relación que hay entre ellos se obtiene haciendo la derivada de α (Ecuación 3) respecto del tiempo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\left(\frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f}\right)}{dt} = \left(\frac{-1}{m_0 - m_f}\right) * \frac{dm}{dt} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Por otro lado, si incluimos una tasa constante de calentamiento (la cual nos interesa estudiar cómo influye en el modelo cinético) $\beta = \frac{dT}{dt}$ en la Ecuación 4, se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} * f(\alpha) \quad (\text{Ecuación 7})$$

Integrando la ecuación superior:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} * \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} dT \quad (\text{Ecuación 8})$$

El lado derecho de la igualdad no tiene una solución analítica, pero haciendo varias sustituciones, aplicando la regla de Cauchy y tomando logaritmos neperianos se obtiene la siguiente expresión según el artículo [30]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{A * R}{\beta * E_a} - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Esta ecuación se utiliza en muchos de los artículos estudiados. Para obtener los parámetros cinéticos simplemente se representaría gráficamente $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$ frente a $-\frac{1}{T}$.

También existe una expresión muy similar a la anterior que se conoce como el método de Coats-Redfern y da como resultado la siguiente expresión [35]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\left(\frac{A * R}{\beta * E_a} \right) * \left(1 - \frac{2 * R * T}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{R * T} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Para el caso concreto de que $f(\alpha) = 1 - \alpha$, es decir, que el mecanismo que controle la etapa de devolatilización sea la reacción química de orden uno, y aplicando el método integral de primer orden a la Ecuación 8, se logra obtener la siguiente expresión [32]:

$$-\ln (1 - \alpha) = \left[\left(\frac{A}{\beta} \right) * \left(\frac{R * T^2}{E_a} \right) \right] * e^{\left(\frac{-E_a}{R*T}\right)} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Tomando logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad se obtiene:

$$\ln [-\ln (1 - \alpha)] = \ln \left[\left(\frac{A * R * T^2}{\beta * E_a} \right) - \frac{E_a}{R * T} \right] \quad (\text{Ecuación 12})$$

Tanto en la Ecuación 10 como en la Ecuación 12, el término constante T que se encuentra dentro del logaritmo neperiano del segundo miembro de la igualdad se refiere a la temperatura en la que la masa de la muestra m_i alcanza el siguiente valor para cada experimento [35]:

$$m_t = \frac{m_0 + m_f}{2} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Por otro lado existen en la bibliografía de forma minoritaria otras expresiones cinéticas indicadas en el Anexo 3.

Tras el estudio bibliográfico se ha observado que muchos de los experimentos llevados a cabo en termobalanza tanto en atmósfera inerte ([15], [18], [22], [31], [33], [45]) como oxidativa ([13], [35], [37]) y utilizando cualquiera de las Ecuaciones 5, 9, 10 ó 12, han descrito la etapa de devolatilización a través del mecanismo de ‘Reacción química F_n ’ de la Tabla 2.6 (Estudio del Estado del Arte), y en la mayoría de los casos se obtenía un buen ajuste cinético para $n = 1$.

También hay que indicar que existen ecuaciones cinéticas que se utilizan tanto para describir los procesos de pirólisis como los de combustión ([30] y [39]).

ANEXO 3. OTROS TIPOS DE ECUACIONES CINÉTICAS ESTUDIADAS

A continuación se indican otras ecuaciones cinéticas que se han utilizado para realizar las simulaciones con los datos experimentales del cardo para encontrar la cinética correcta de ajuste.

- **Artículo [19]:**

$$\ln \left(\frac{H_r}{T_{\max}^2} \right) = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T_{\max}} \right) + \ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$$

- **Artículo [20]. Método isoconversional de Kissinger:**

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{E_a G(\alpha)} - \frac{E_a}{RT}$$

- **Artículo [21]. Método isoconversional de Flynn, Wall y Ozawa usando la aproximación de Doyle:**

$$\ln(\beta) = \ln \left[\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT}$$

- **Artículo [34]:**

$$\log \left(\frac{dW}{dT} \frac{1}{W} \right) = \log A - \frac{E}{2.303RT}$$

- **Artículo [39]:**

Determination of kinetic parameters by using different methods

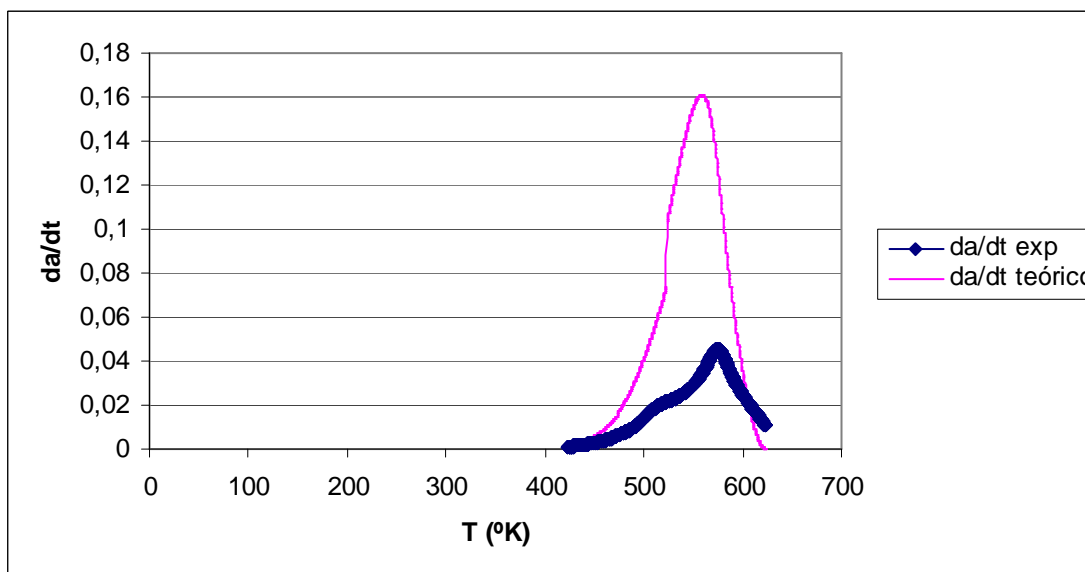
Method of analysis	The equations of determination of the kinetic parameters
Coats and Redfern [7]	$\ln \left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad \text{for } n = 1.0,$ $\ln \left[\frac{-\ln\{1 - (1-x)^{1-n}\}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad \text{for } n \neq 1.0$
Agrawal and Sivasubramanian [8]	$\ln \left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(\frac{1 - 2(RT/E)}{1 - 5(RT/E)^2} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad \text{for } n = 1.0,$ $\ln \left[\frac{-\ln\{1 - (1-x)^{1-n}\}}{(1-n)T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(\frac{1 - 2(RT/E)}{1 - 5(RT/E)^2} \right) \right] - \frac{E}{RT}, \quad \text{for } n \neq 1.0$
Freeman and Carroll [9]	$\frac{\Delta \log(\beta dx/dT)}{\Delta \log(1-x)} = n - \frac{E}{2.303R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \log(1-x)}$
Horowitz and Metzger [10]	$\ln[\ln(1-\omega)] = \frac{E}{RT_p^2}, \quad \text{when } n = 1, \ln \left[\frac{1 - (1-\omega)^{1-n}}{1-n} \right] = \frac{E\theta}{RT_p^2}, \quad \text{when } n \neq 1, \text{ where } \theta = T - T_p, T_p \text{ is the}$ <p>peak temperature as taken from the DTG curve</p>
Reich and Stivala [11]	$\ln \left[\frac{1 - (1-\omega_i)^{1-n}}{1 - (1-\omega_{i+1})^{1+n}} \left(\frac{T_{i+1}}{T_i} \right)^2 \right] = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_{i+1}} \right)$
Piloyan and Novikova [12]	$\ln \left(\frac{\omega}{T^2} \right) = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$

ω : decomposed fraction of solid at time t ; $W_t = W_\infty - W_t$, (mg); W_t : weight of biomass at any time, (mg); W_∞ : weight of biomass at the completion of degradation, (mg); $x = (W_0 - W_t)/(W_0 - W_\infty)$; fractional conversion, A : pre-exponential factor in the Arrhenius equation, ($\text{mg}^{1-n} \text{min}^{-1}$); E : activation energy, (kJ kg^{-1}); R : universal gas constant, (kJ mol^{-1}); n : order of degradation reaction.

ANEXO 4. GRÁFICAS (I)

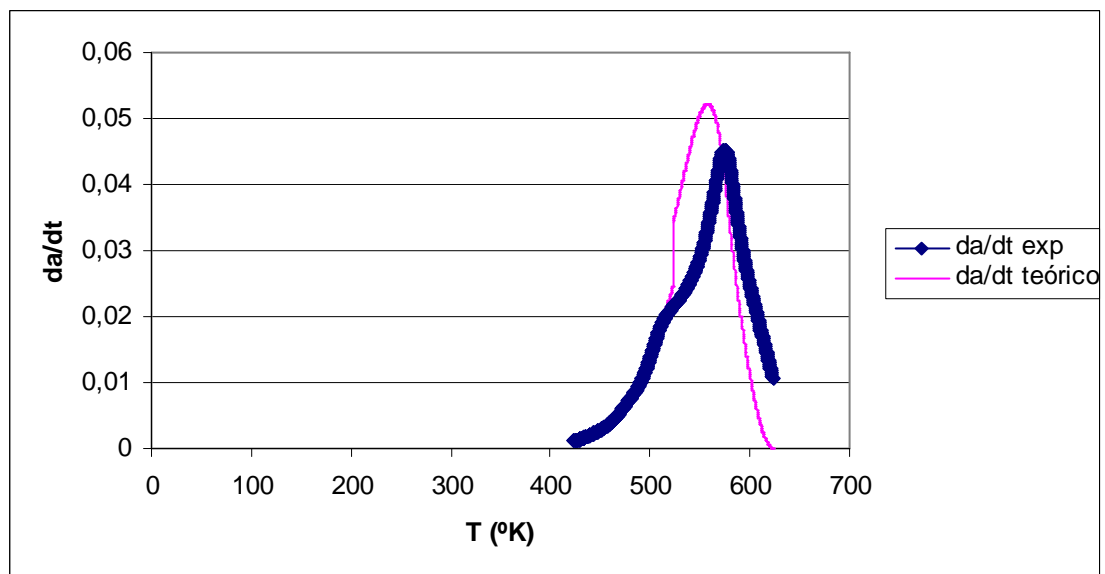
Gráficas obtenidas con la cinética del artículo [35] del procedimiento experimental con el método de la media de las energías de activación para las diferentes tasas de calentamiento para la función Fn.

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:

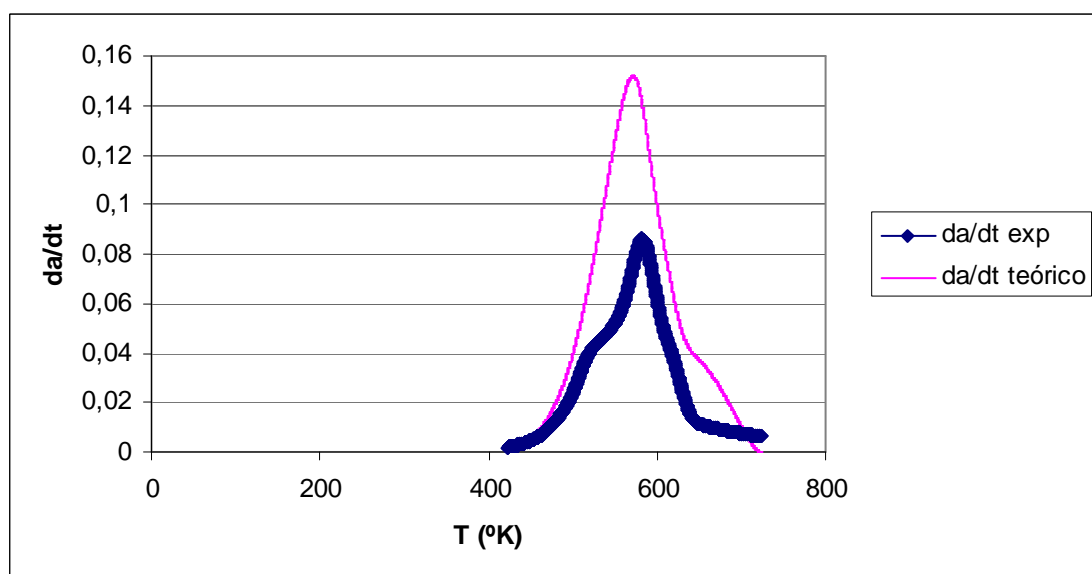


El ajuste es pésimo

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:

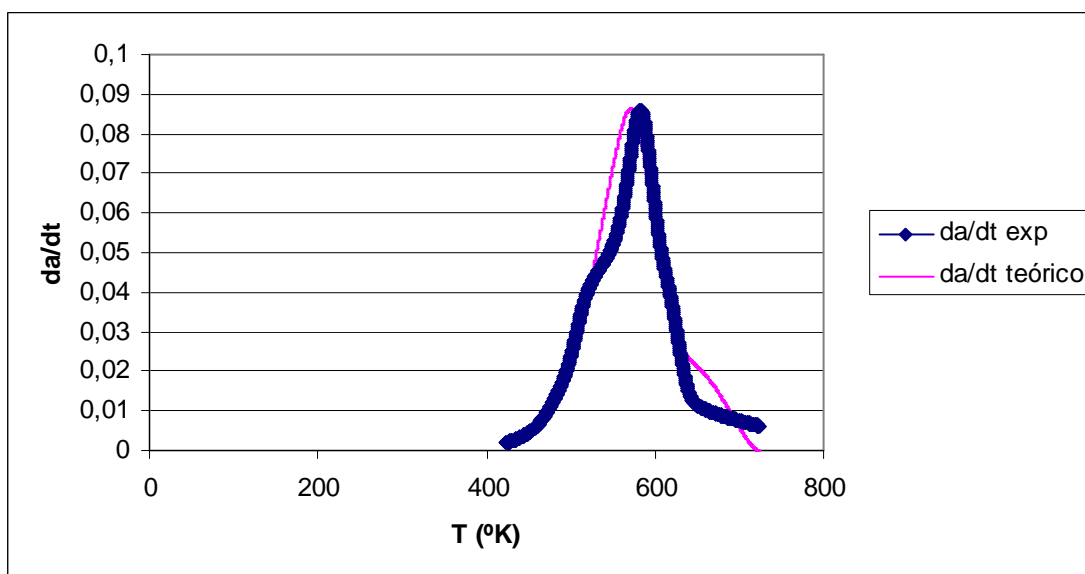


- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:

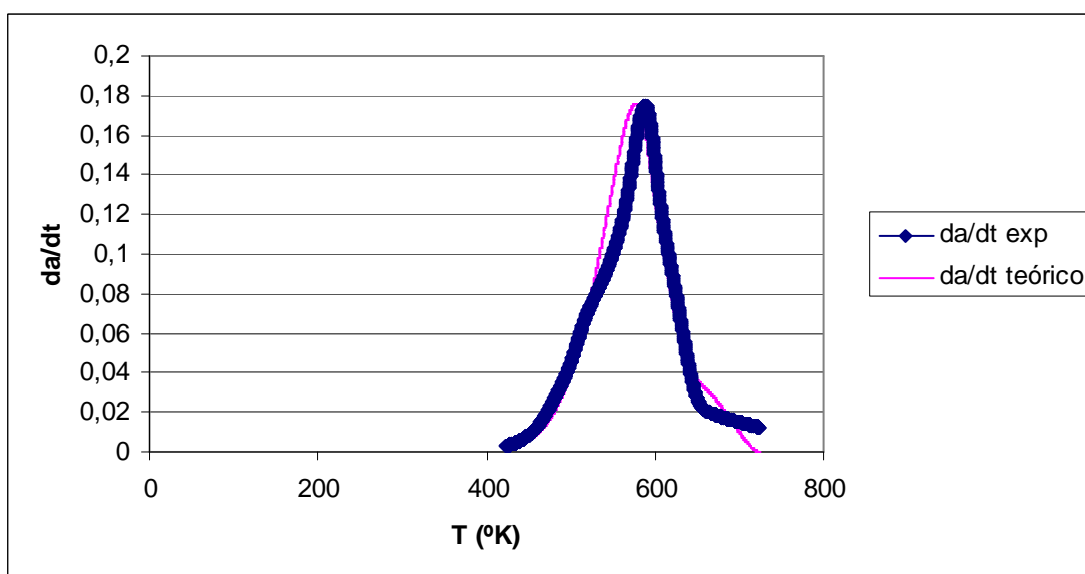


No hay buen ajuste

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:

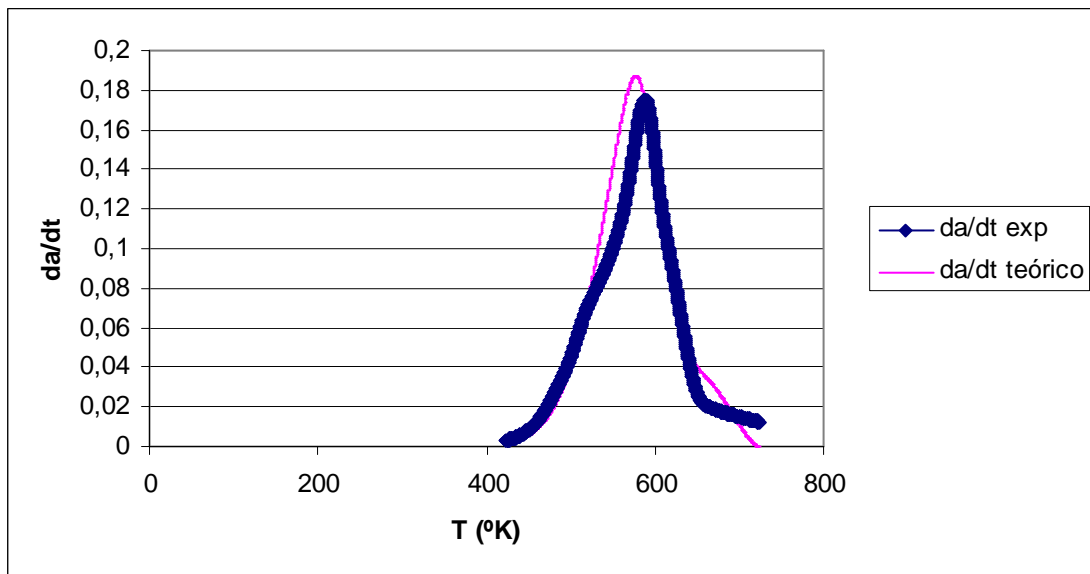


- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:

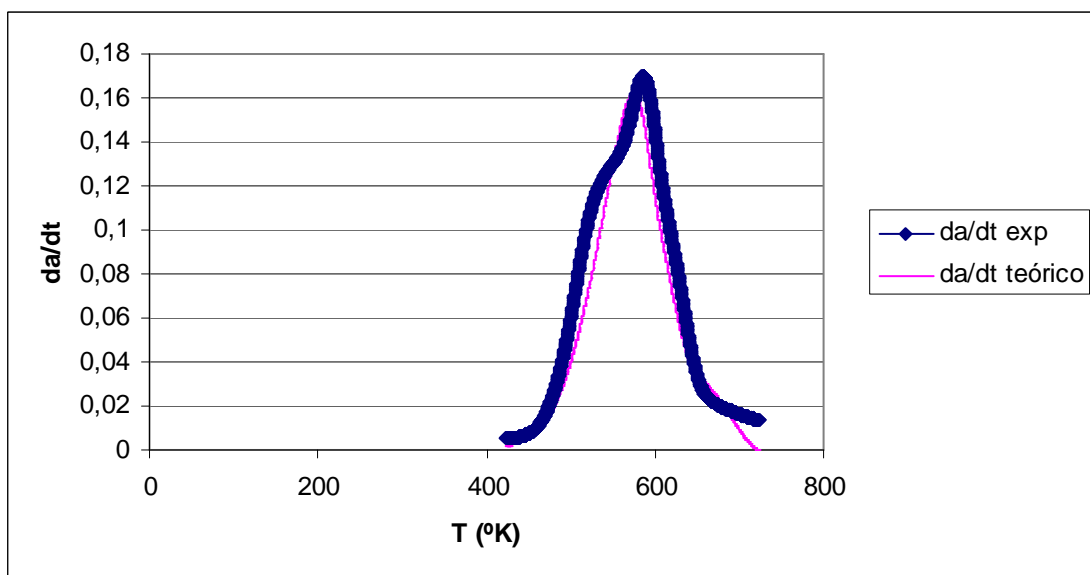


Este ajuste es bueno para los valores medios de las constantes cinéticas

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:

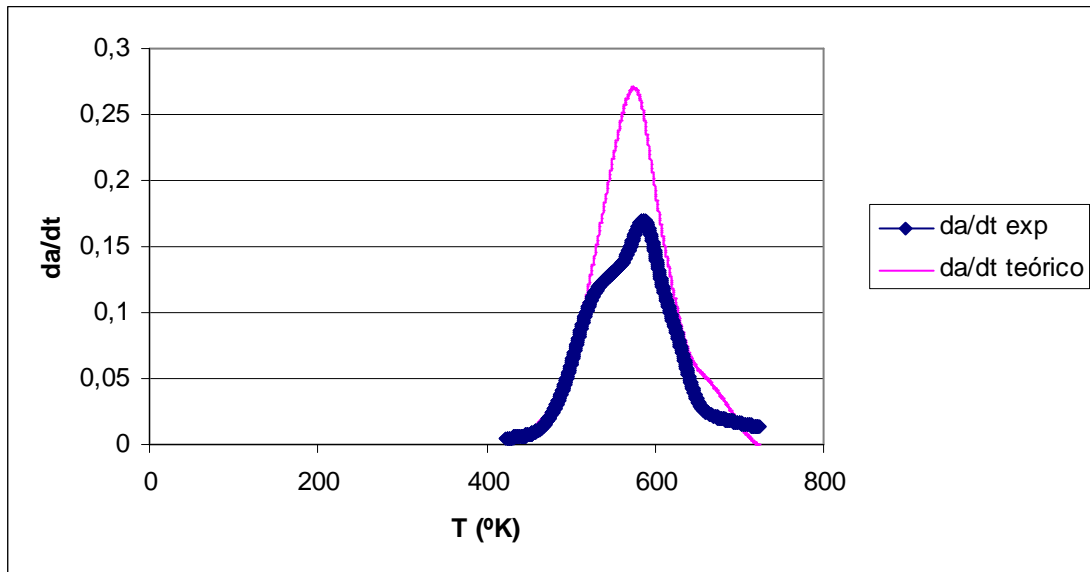


- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:



Ajuste bueno

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:

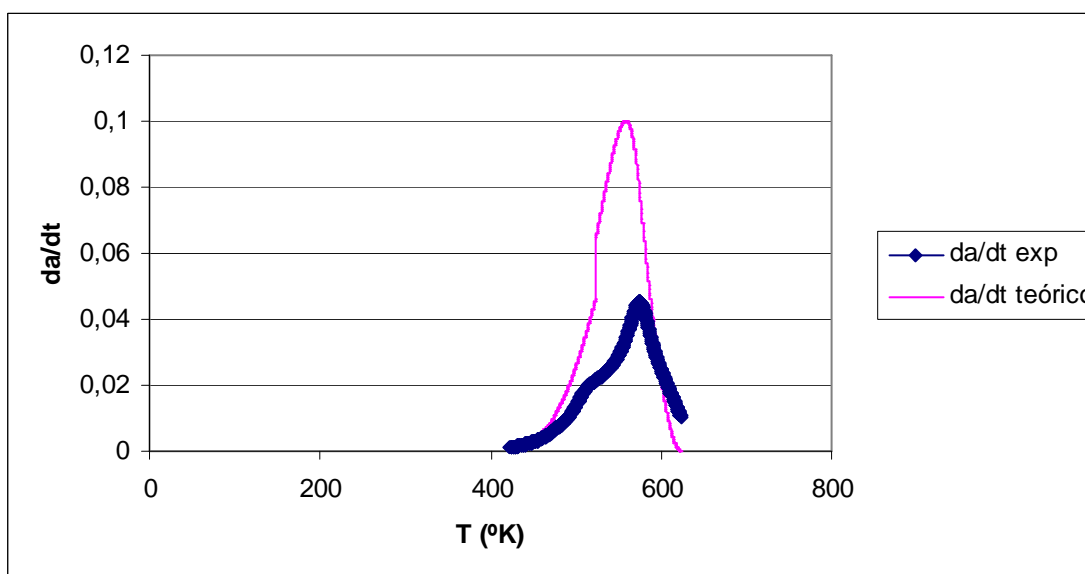


El ajuste ha empeorado

ANEXO 5. GRÁFICAS (II)

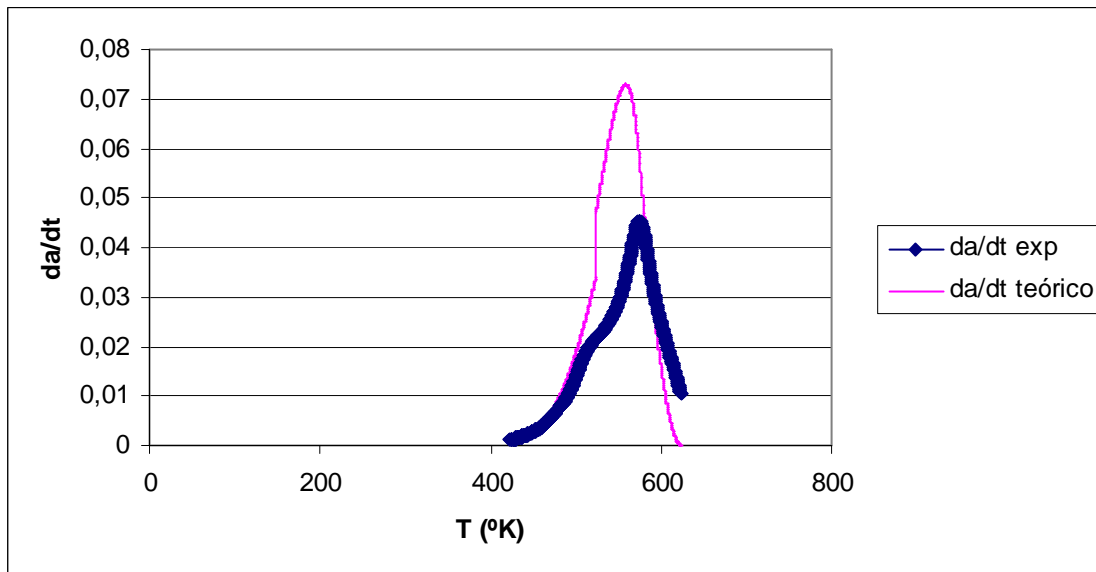
Gráficas obtenidas con la cinética del artículo [30] del procedimiento experimental con el método mixto para las diferentes tasas de calentamiento para la función Fn.

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.075$:



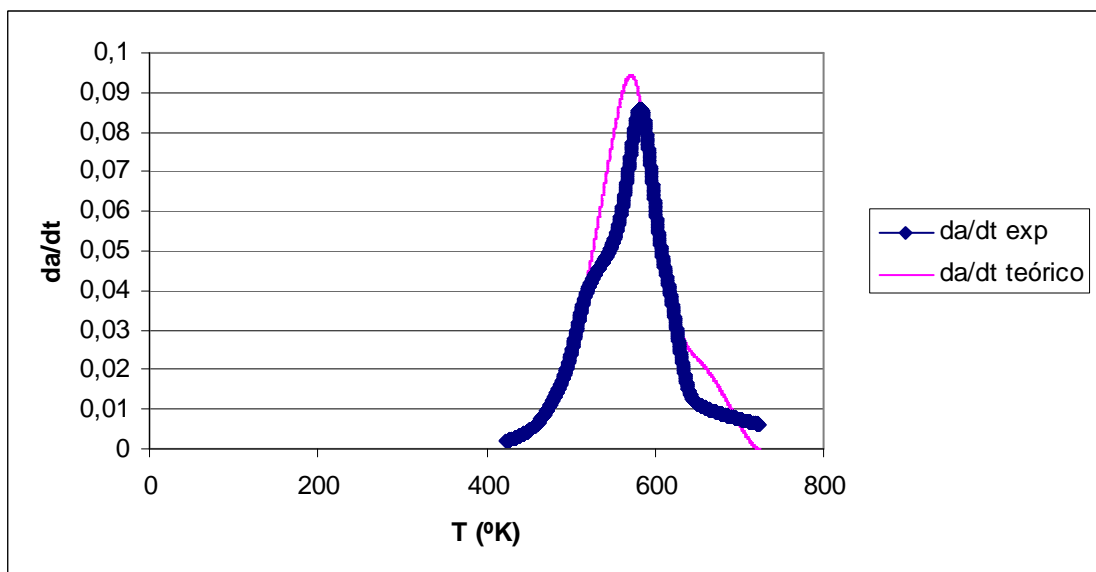
Se aprecia que no hay buen ajuste

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.125$:



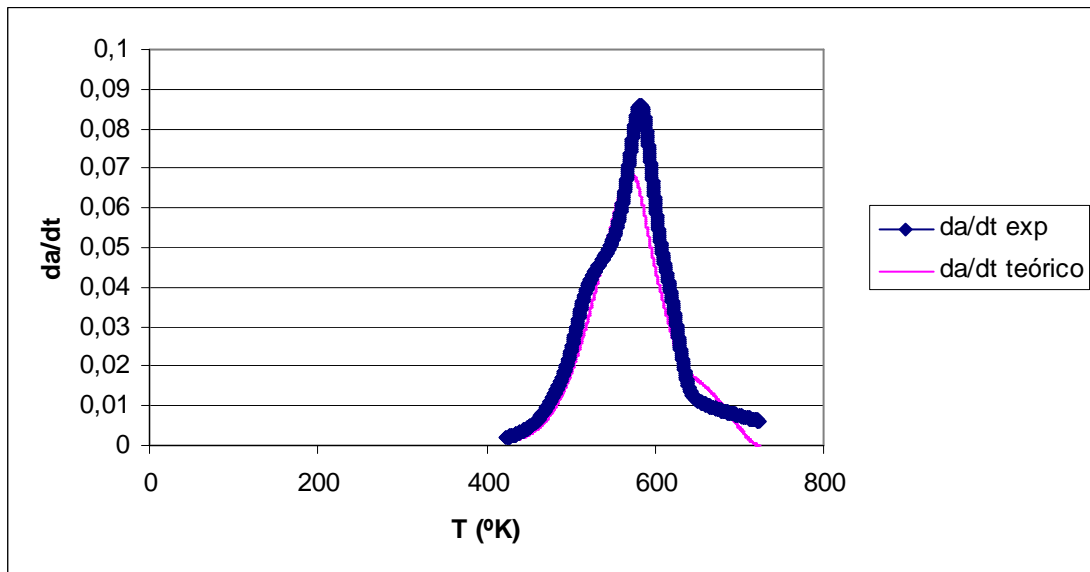
El ajuste ha mejorado

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.075$:



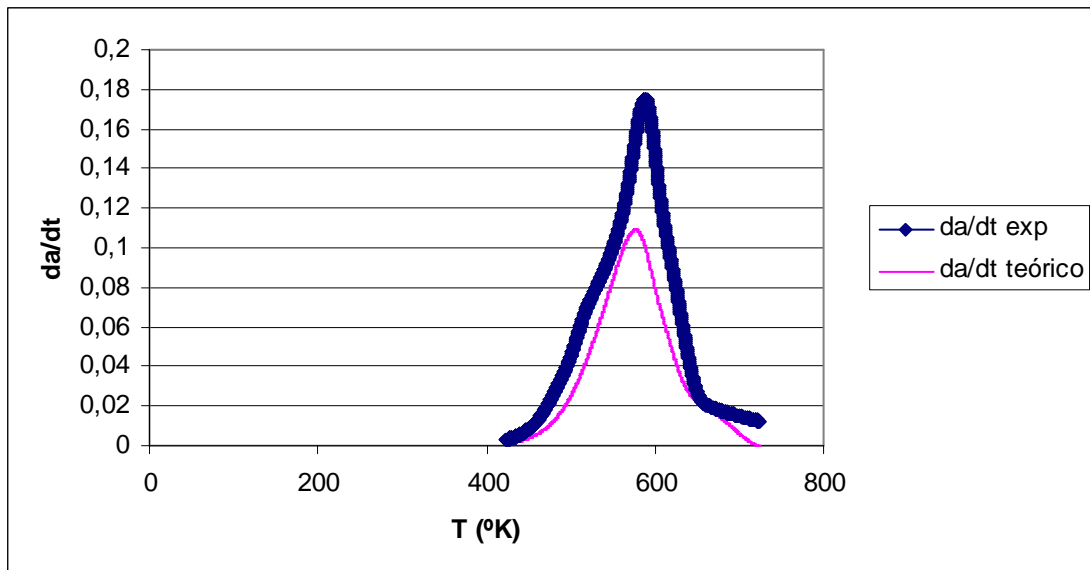
El ajuste es bueno

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.125$:



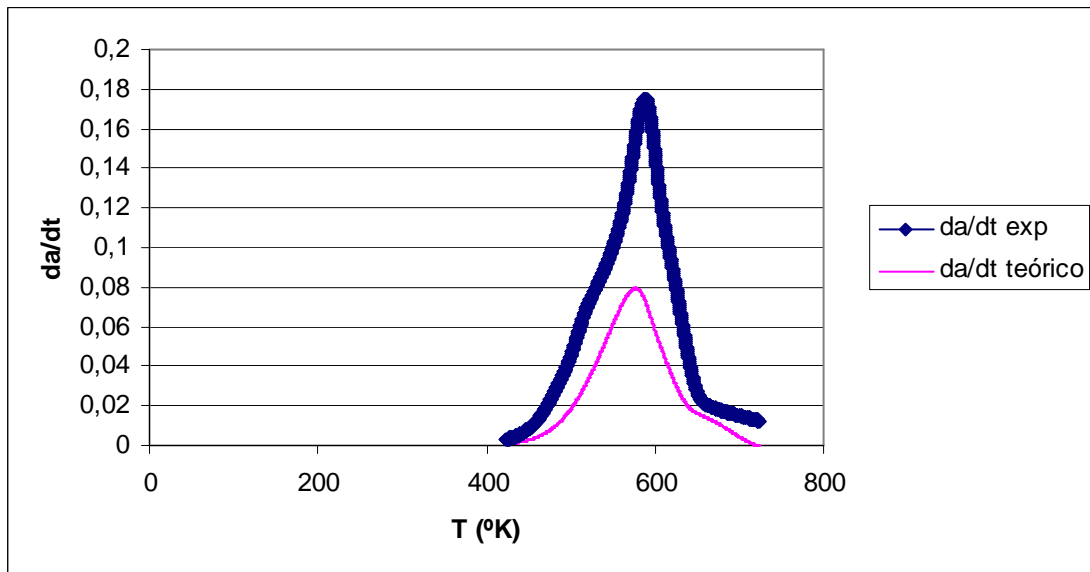
El ajuste sigue siendo bueno

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.075$:



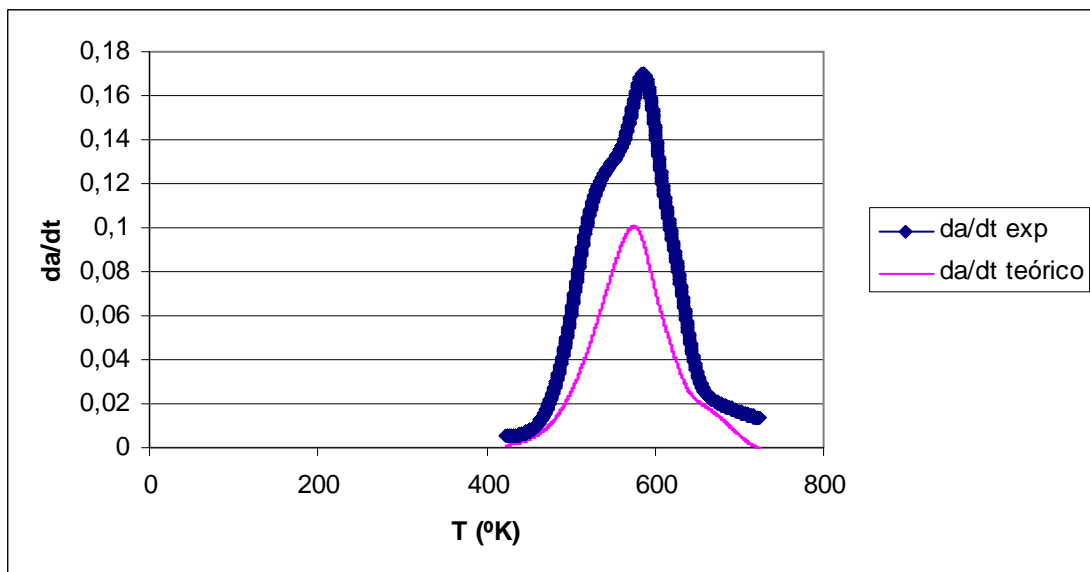
El ajuste no es demasiado bueno

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.125$:



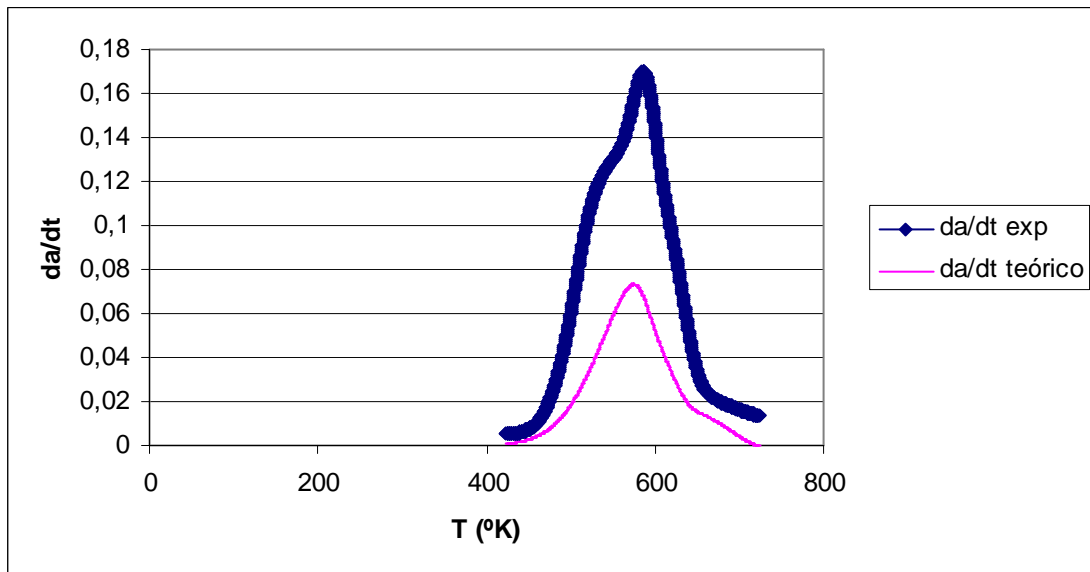
El ajuste empeora respecto de antes

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.075$:



El ajuste no es demasiado bueno

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = -0.125$:

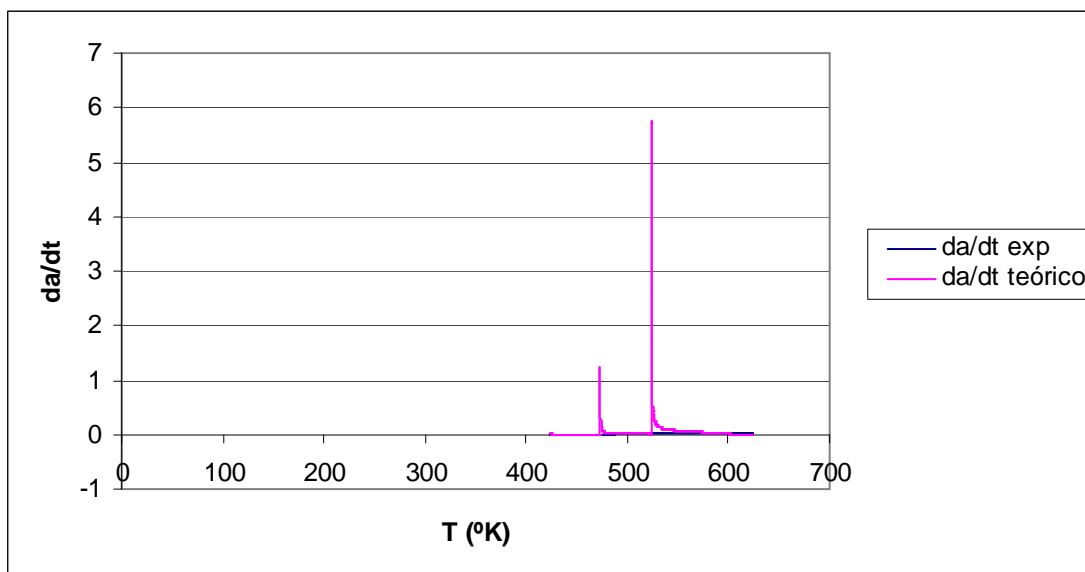


El ajuste no es demasiado bueno

ANEXO 6. GRÁFICAS (III)

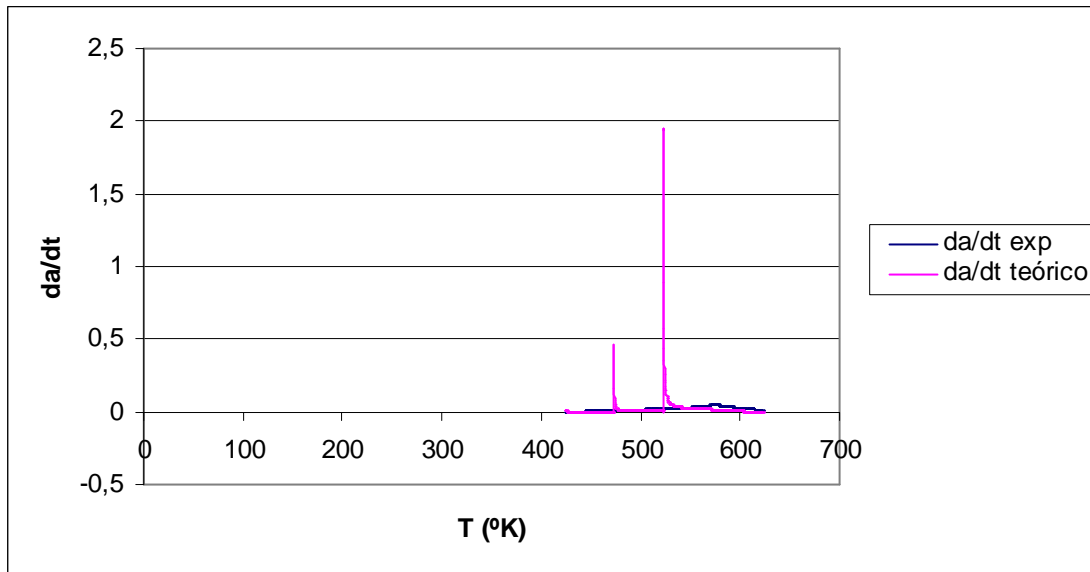
Gráficas obtenidas con la cinética del artículo [30] del procedimiento experimental con el método de la media de las energías de activación para las diferentes tasas de calentamiento para la función Zh.

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:



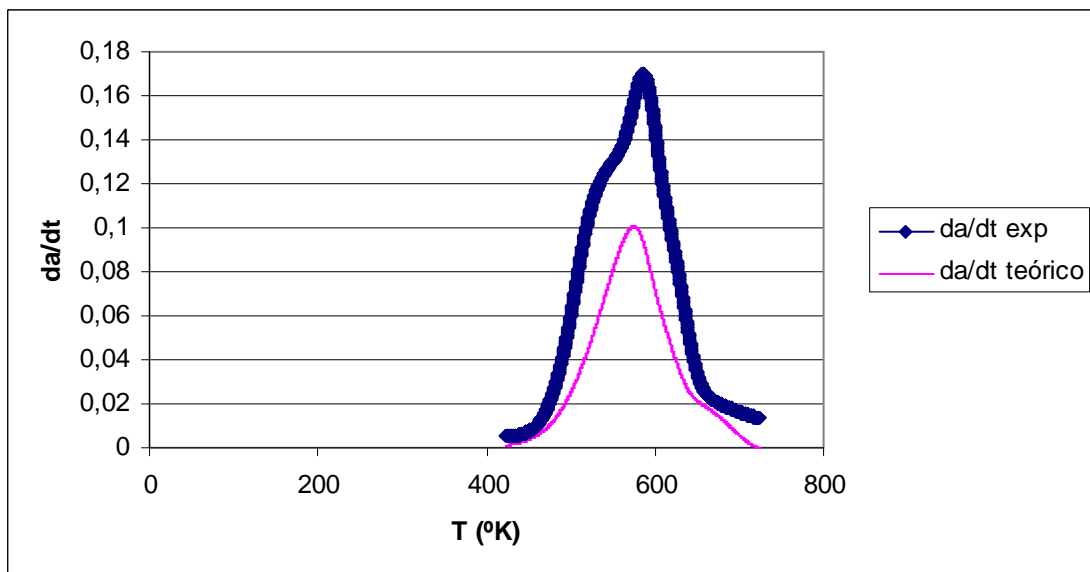
No se aprecia el ajuste

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:



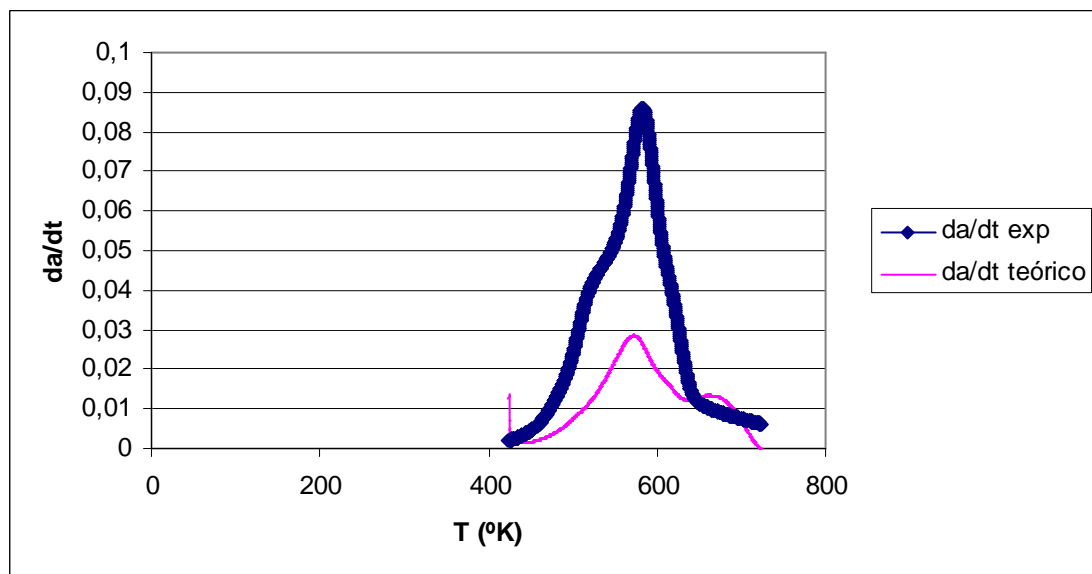
Aquí tampoco hay ajuste

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:



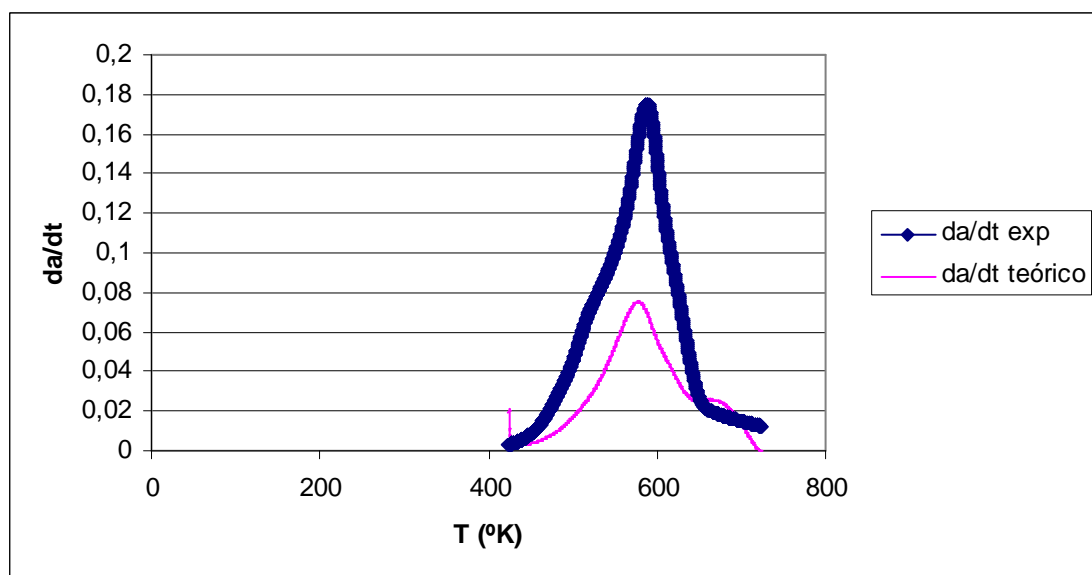
Aquí ya se aprecia algo de ajuste, pero aparecen dos picos de devolatilización que no se aprecian en nuestros datos experimentales

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:



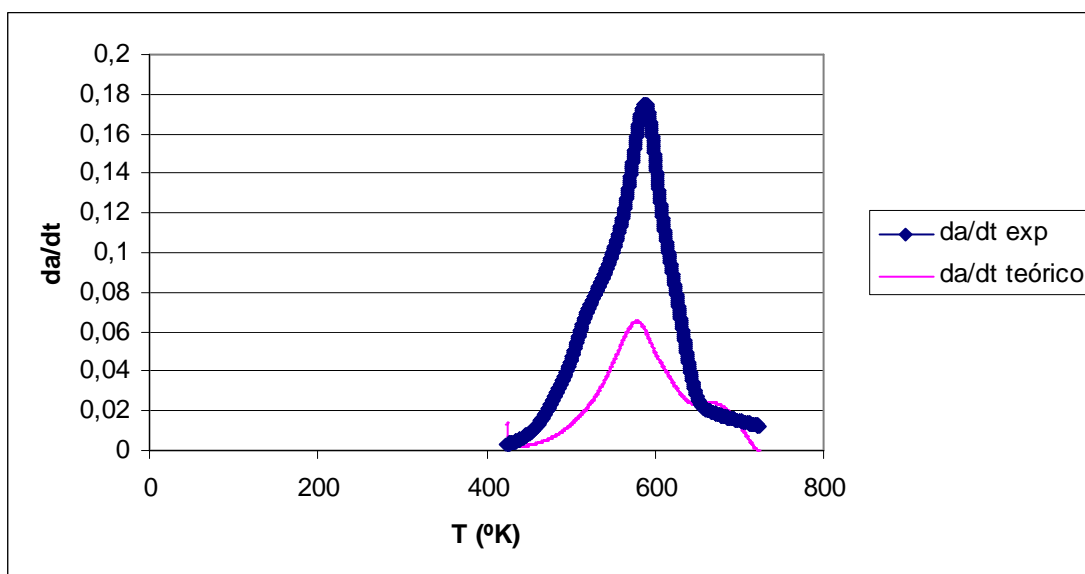
Empeora el ajuste

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:



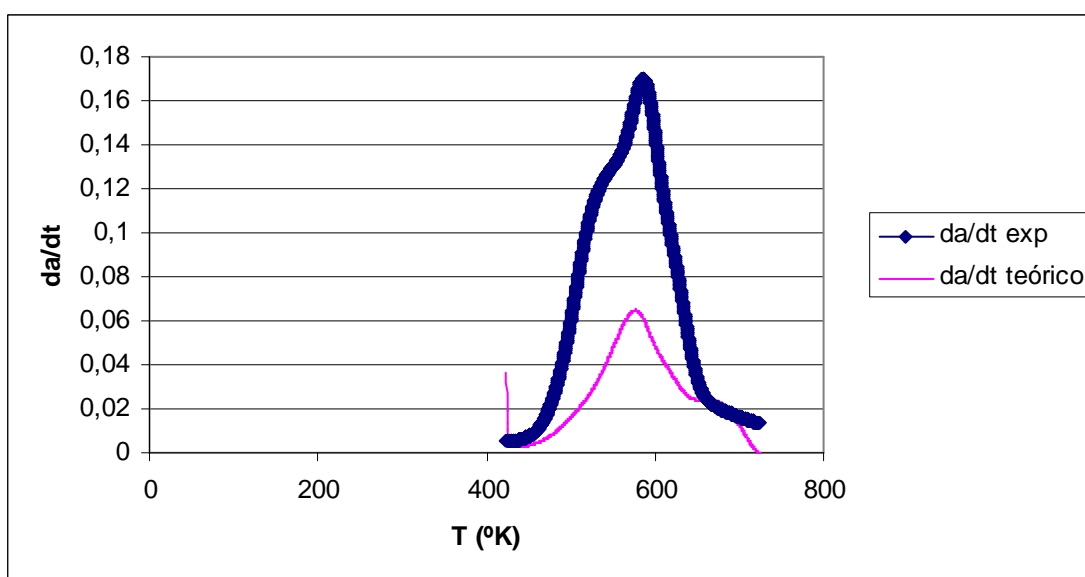
No hay buen ajuste

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:



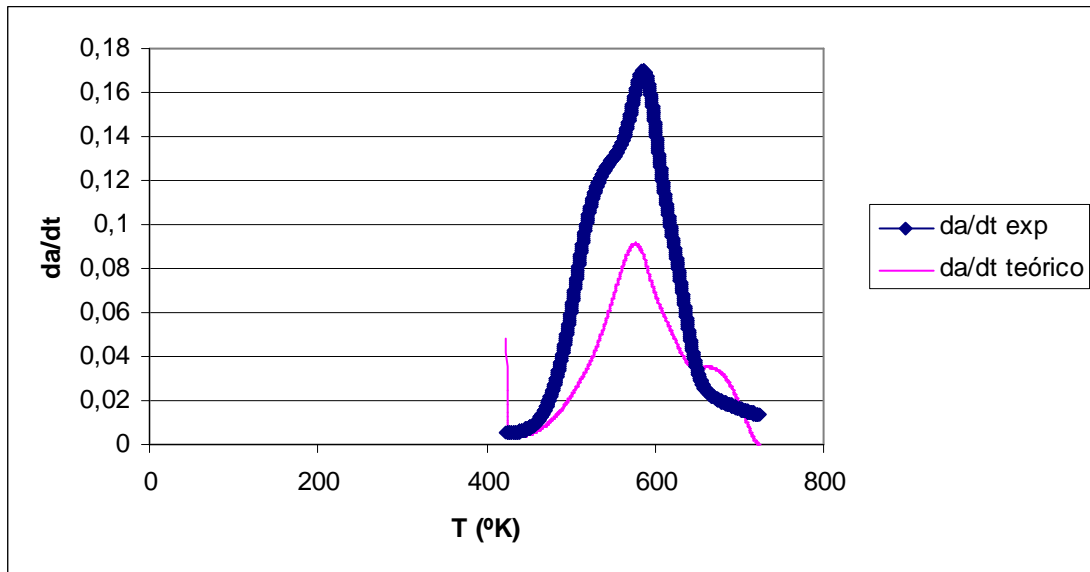
No hay buen ajuste

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con valores medios de las constantes cinéticas:



No hay buen ajuste

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con los valores obtenidos del ajuste cinético:

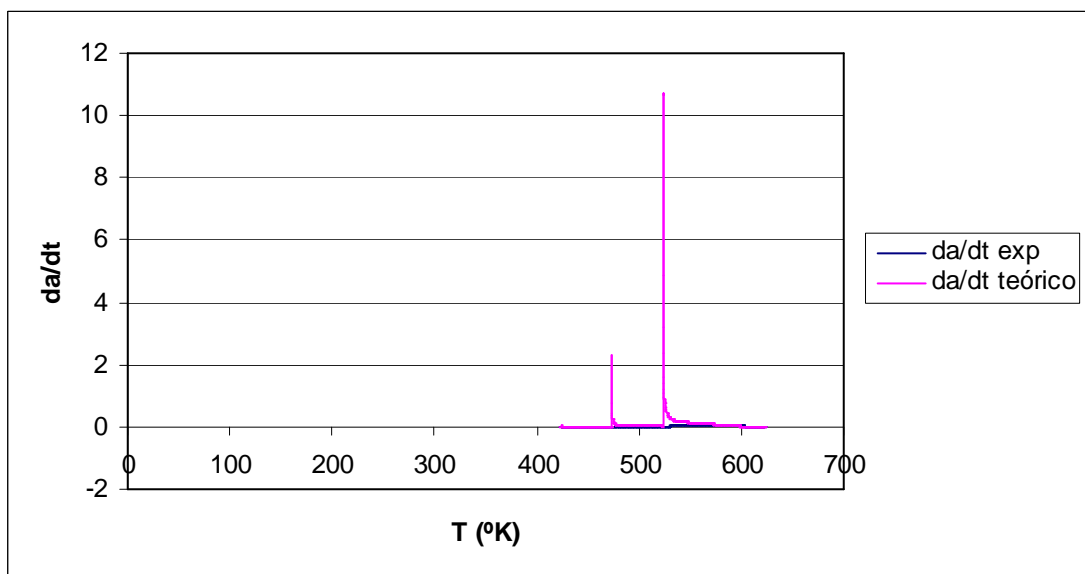


No hay buen ajuste

ANEXO 7. GRÁFICAS (IV)

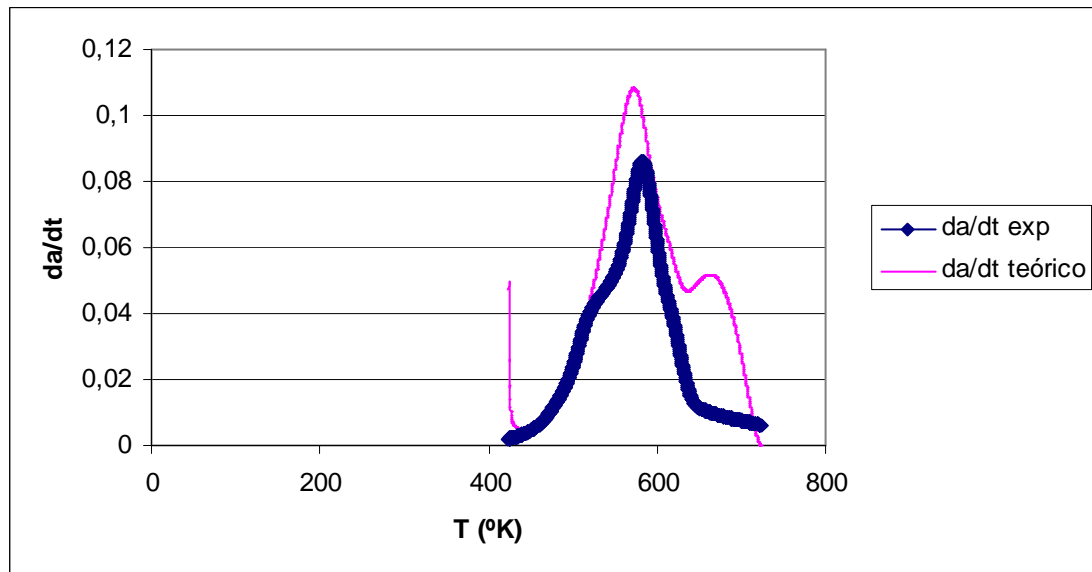
Gráficas obtenidas con la cinética del artículo [30] del procedimiento experimental con el método mixto para las diferentes tasas de calentamiento para la función Zh.

- $dT/dt = 5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = 0.1$:



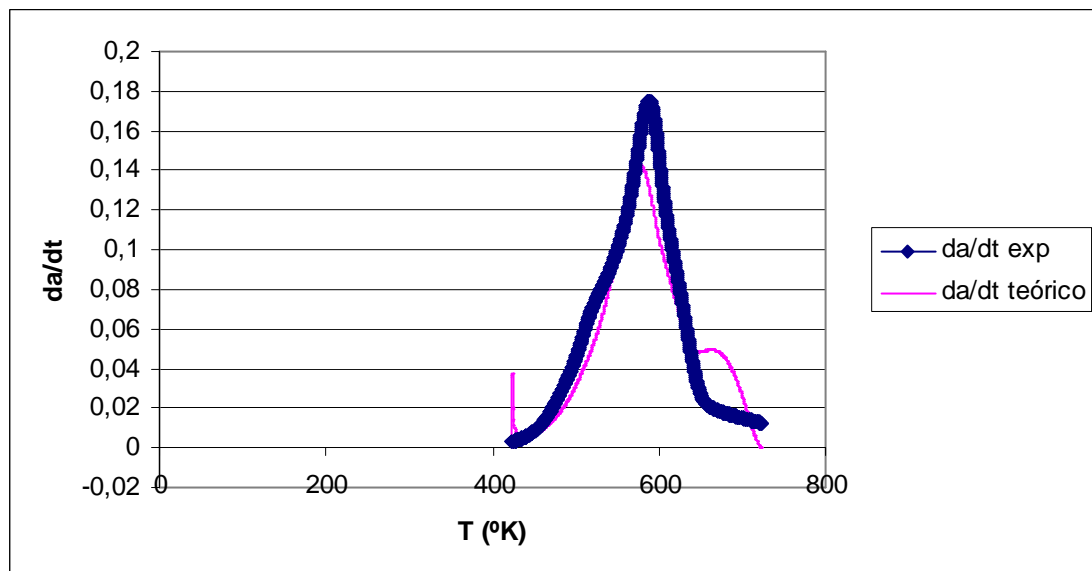
Se aprecia que no hay buen ajuste al igual que ocurría cuando sólo aplicábamos el método de la media de las constantes cinéticas

- $dT/dt = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = 0.1$:



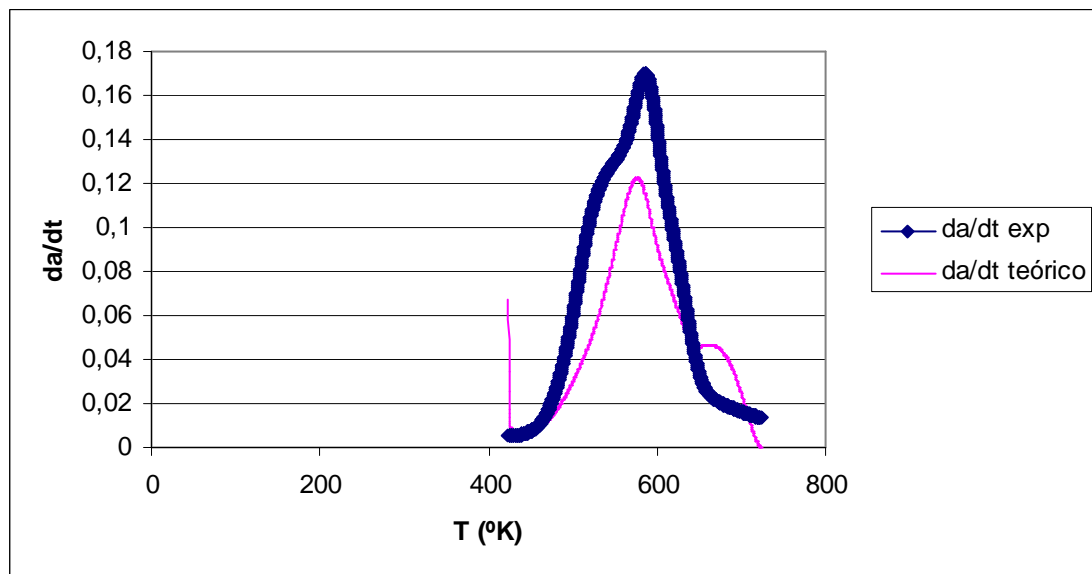
Aquí ya se aprecia algo de ajuste, pero aparecen dos picos de devolatilización que no se aprecian en nuestros datos experimentales

- $dT/dt = 20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = 0.1$:



También aparecen los dos picos de devolatilización

- $dT/dt = 30\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ con valores medios de las constantes cinéticas y $\lambda = 0.1$:



También aparecen los dos picos de devolatilización. Esta cinética tampoco tiene buen ajuste y además aparecen dos picos de devolatilización que no están en nuestros datos experimentales del cardo