

# ESTUDIO CINÉTICO DEL PROCESO DE DEVOLATILIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA MEDIANTE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO PARA TAMAÑOS DE PARTÍCULA DE 2 A 19 mm

## KYNETIC STUDY OF THE BIOMASS DEVOLATILIZATION PROCESS IN PARTICLES SIZES BETWEEN 2-19 mm BY MEANS OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

ANDRÉS MELGAR

*Grupo de Motores Térmicos y Energías Renovables- MYER, Universidad de Valladolid. Valladolid, España*

DAVID BORGE

*Grupo de Motores Térmicos y Energías Renovables-MYER, Universidad de Valladolid. Valladolid, España*

JUAN F. PÉREZ

*Grupo de Manejo Eficiente de la Energía, GIMEL, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, juanpb@udea.edu.co*

Recibido para revisar Agosto 10 de 2007, aceptado Octubre 29 de 2007, versión final Enero 25 de 2008

**RESUMEN:** Con el objetivo de proporcionar herramientas que mejoren el diseño de los sistemas de gasificación/combustión de biomasa, y los modelos cinético-químicos de dichos procesos, se presenta un estudio de la cinética química asociada al proceso de devolatilización de biomasa mediante pruebas de termogravimetría utilizando tamaños de partícula que varían de 2 a 19 mm, y tasas de calentamiento de 10, 15 y 20 K/min. El desarrollo de este trabajo se justifica debido a que no hay resultados disponibles en la bibliografía que estudien tamaños superiores a 1 mm.

Mediante el ajuste de los puntos experimentales utilizando un modelo de primer orden se determinan los parámetros de las constantes cinéticas (forma de Arrhenius). El estudio muestra que la energía de activación es directamente proporcional a la tasa de calentamiento y al tamaño de partícula, se comprueba que el proceso de descomposición térmica de la biomasa se da a temperaturas más altas con el aumento del tamaño de las partículas, debido a la importancia que toman los procesos de transferencia calor y masa. Los parámetros cinéticos calculados pueden ser utilizados en los modelos dimensionales del proceso de gasificación-combustión de biomasa, considerando el tamaño de las partículas intrínseco en la cinética.

**PALABRAS CLAVE:** Biomasa; Constantes cinéticas; Análisis Termogravimétrico; Pirólisis.

**ABSTRACT:** A chemical kinetic study of the biomass devolatilization process is presented looking for to improve the design of the biomass gasification-combustion systems and their kinetics (dimensional) models. The study is carried out by means of thermogravimetric tests, with biomass size between 2 – 19 mm, and with the heating rate of 10, 15 and 20 K/min. This work is developed because there are not available results on the literature with biomass size bigger than 1 mm.

The experimental points are fitted by means of a first order model, to calculate the parameters of the kinetic constants (Arrhenius form). The activation energy is proportional to the heating rate and the biomass size. It can be seen that the thermal decomposition of the biomass is gotten at higher temperatures; due to the transports phenomena (heat and mass) are more relevant. The kinetic parameters calculated can be used in the biomass gasification-combustion dimensional models, in function of the biomass size, to improve the simulation results.

**KEYWORDS:** Biomass, Kinetic constants, Thermogravimetric analysis, Pyrolysis.

## 1. INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento energético de la biomasa mediante gasificación tiene un gran potencial en España y América Latina, siempre y cuando los recursos energéticos estén enmarcados dentro de un plan de manejo integral. Su utilización energética tradicional cayó en desuso a partir de los años 70s debido a su dificultad de manejo en comparación con los combustibles líquidos y gaseosos derivados del petróleo. Las graves consecuencias del efecto invernadero y el futuro agotamiento de los combustibles fósiles ha reabierto la posibilidad de aprovechar la biomasa para producir energía [1]. La biomasa presenta un balance de emisión de CO<sub>2</sub> nulo ya que este ha sido previamente absorbido por la planta durante el proceso fotosintético. En la Unión Europea y particularmente a nivel español (*Plan de Fomento de las Energías Renovables*) se está potenciando la utilización de biomasa como fuente de energía renovable [2]. En América Latina el uso de la biomasa se perfila como la forma de lograr un suministro eléctrico eficiente en zonas no interconectadas a la red eléctrica y de difícil acceso, siendo un sistema sencillo y muy eficiente de autoabastecimiento en pequeñas comunidades. El método que mejor se adapta a estas necesidades es la gasificación, que es un proceso termoquímico mediante la cual se transforma la biomasa sólida en un gas combustible compuesto principalmente por CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, el cual se puede utilizar como combustibles en motores de combustión interna alternativos generando pequeñas potencias eléctricas (<500 kWe), aspectos que permiten emplear la biomasa en el mismo lugar en que se genera y disminuir los costos derivados de su almacenamiento y transporte (siendo dichos costos el principal reto al que se enfrenta el aprovechamiento energético de biomasa sólida).

La rentabilidad y posibilidad de uso mayoritario de los sistemas de gasificación radica en el desarrollo de equipos sencillos, fiables y que puedan utilizar la biomasa en el mismo lugar y bajo las condiciones en que se produce, en cuanto a tamaño de partícula principalmente, disminuyendo así los costos asociados a los pretratamientos (molienda, secado, etc.) y al transporte. En este sentido el Análisis Termogravimétrico (TGA), evaluación de la pérdida de masa de una muestra de biomasa al someterla a calentamiento, se perfila como un método

económico y eficaz para conocer la cinética del proceso de devolatilización de la biomasa (etapa posterior al secado en el proceso de gasificación) en función del tamaño de la misma. Los resultados asociados a este tipo de estudios son de gran importancia, debido a que se obtiene información útil para el diseño y optimización de gasificadores industriales, y también pueden ser empleados en modelos cinético-químicos del proceso de gasificación.

Previamente se han estudiado los fenómenos más importantes que tienen lugar durante un proceso termogravimétrico de devolatilización de la biomasa, donde se describen diferentes procedimientos para analizar la cinética pero siempre para tamaños de partícula menores a 4 mm [3, 4]; sin embargo, la biomasa más abundante en España posee tamaños medios de 12 mm [5], aspecto que justifica estudios como el presentado en este trabajo.

La cinética de la devolatilización de la biomasa lignocelulósica, es el resultado de la descomposición de sus tres componentes principales, celulosa, hemicelulosa y lignina.

El modelo que mejor se aproxima a la realidad es un planteamiento que considera tres reacciones en paralelo [6]. Para tamaños de partícula menores de 4 mm se ha caracterizado la cinética de descomposición para cada componente [7]. En el presente estudio se analiza cuál es la influencia de la tasa de calentamiento y el tamaño de las partículas, para ello se utiliza un modelo de reacción única heterogénea en fase sólida de primer orden y se ha realizado un estudio paramétrico multifactorial evaluando la influencia de los factores en los parámetros de Arrhenius ( $-E$ - Energía de Activación y  $-A$ - constante pre-exponencial).

Se ha comprobado que tanto la Energía de Activación como la constante pre-exponencial se ven modificados al variar el tamaño de la partícula y la tasa de calentamiento, justificando que se deben tener en cuenta estos parámetros a la hora de modelar el proceso de gasificación [8].

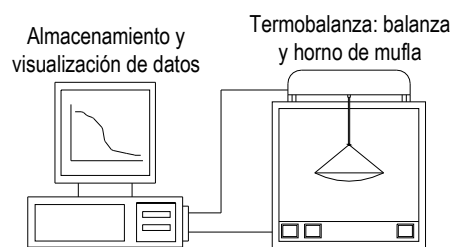
## 2. INSTALACIÓN Y DISEÑO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha elegido la corteza de pino (*Pinus Pinaster*) como biomasa a estudiar, debido a su gran potencial energético en España, pues según Melgar *et al.* [9] el 54% de los residuos forestales se encuentra distribuido en las regiones de Castilla-León (27%), Castilla-La Mancha (8%), Extremadura (10%) y Andalucía (9%), además tales residuos se producen a razón de 0.7-2.2 ton/ha/año. Se destaca la gran similitud en cuanto a composición de las diferentes biomásas lignocelulósicas residuales (análisis elemental e inmediato) del centro de España [10, 11].

El estudio termogravimétrico se ha llevado a cabo en una termobalanza diseñada y construida en el Departamento de Ingeniería Energética y Fluidomecánica de la Universidad de Valladolid (Figura 1). El equipo consta de una balanza, un horno de mufla y un sistema de suministro de agente oxidante (aire) o inerte (N<sub>2</sub>) y se registra de forma continua la pérdida de masa durante el proceso de devolatilización. Se ha realizado un estudio de repetibilidad estadística previo a la realización del estudio experimental comprobándose que las variables tales como la pérdida de masa y la tasa de calentamiento (temperatura y tiempo) son estadísticamente repetibles, aspecto que asegura la fiabilidad de las conclusiones derivadas de los estudios desarrollados en dicha instalación [12].

Para el estudio de repetibilidad se han realizado tres réplicas del mismo punto experimental utilizando lodos de depuradora, cuyo análisis inmediato es conocido (realizado por el Laboratorio Regional de Combustibles, LARECOM, de la Junta de Castilla y León) y se ha llevado a cabo un análisis estadístico de los resultados obtenidos; analizando la pérdida de masa con respecto al tiempo de las tres replicas, y comparando el análisis inmediato obtenido en la instalación con el análisis de referencia. Del mismo modo y para garantizar la repetibilidad del sistema de control que permite fijar la rampa de calentamiento (en K/min), se han realizado tres réplicas para cada una de las rampas de calentamiento utilizadas en el estudio paramétrico descrito en la sección 4 (10, 15 y 20 K/min). La prueba de repetibilidad realizada a la instalación experimental se describe de forma detallada en [12].

Las muestras de biomasa utilizadas para el diseño experimental han sido de corteza de pino clasificadas en tres intervalos por tamaño de partícula, de 2 a 6 mm, de 6 a 12 mm y de 12 a 19 mm. Las tasa de calentamiento utilizada en la bibliografía es habitualmente de 10 K/min (Kastanaki *et al.*, 2002) y para estudiar su influencia se han elegido tasas de 10, 15 y 20 K/min; variando los caudales de nitrógeno (atmósfera inerte) entre 2 y 4 l/min, con el fin de evaluar el efecto de la tasa de renovación del agente gasificante en el proceso.



**Figura 1.** Instalación experimental  
**Figure 1.** Experimental setup

Para comprobar el efecto de cada factor se ha planteado un diseño experimental multifactorial (tabla 1) dando lugar a un total de 18 experimentos.

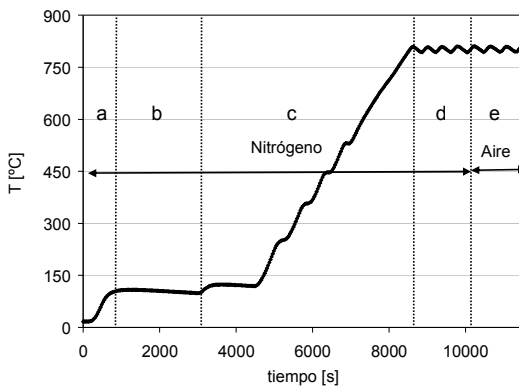
**Tabla 1.** Diseño experimental multifactorial  
**Table 1.** Multifactorial experimental design

Tasa [K/min]	Tamaño biomasa [mm]	Q <sub>N<sub>2</sub>/Aire</sub> [L/min]
10	2-6	
15	6-12	2
20	12-19	4

El ensayo termogravimétrico se ha realizado según cuatro etapas, de las cuales las tres primeras transcurren en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y la última en atmósfera oxidante (aire), (figura 2). En la *zona a* la muestra es calentada hasta 380 ± 4 K y en la *zona b* se produce el secado en atmósfera inerte durante una hora, manteniendo la temperatura constante. En la *zona c* la muestra se somete a una rampa de calentamiento hasta 1073 ± 4 K y se mantiene a esa temperatura, *zona d*,

durante 30 minutos para garantizar la estabilidad y la pérdida de todos los volátiles. Una vez finalizados los 30 minutos en la *zona d*, la muestra se ha reducido a carbón vegetal. En la *zona e* el agente gasificante inerte es sustituido por aire y la muestra es oxidada durante otros 30 minutos, obteniéndose como residuo las cenizas [13, 14].

Se destaca que el estudio de las constantes cinéticas de devolatilización se realiza con los datos obtenidos hasta el fin de la etapa *d* (figura 2), proceso de descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno.



**Figura 2.** Proceso de calentamiento  
**Figure 2.** Heating process

### 3. MODELADO CINÉTICO DEL PROCESO

Se ha modelado el fenómeno de devolatilización asumiendo un método integral de primer orden. La pérdida de masa se cuantifica mediante el coeficiente de proceso de reacción  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{m_{\text{inicial}} - m_t}{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}} \quad (1)$$

Donde  $m_{\text{inicial}}$  es la masa inicial a devolatilizar,  $m_t$  es la masa en el instante  $t$ ,  $m_{\text{final}}$  es la masa al final del proceso de devolatilización.

La constante cinética de descomposición viene determinada por la ecuación de Arrhenius donde  $k$  es la constante de descomposición cinética,  $A$  es la constante pre-exponencial,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura.

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

Para una función de pérdida de masa  $f(\alpha)$  se puede establecer la ecuación de variación de masa, como sigue:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

Como el proceso no es estacionario y la temperatura variará según la tasa de calentamiento  $\beta$ , la ecuación anterior se transforma en:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

Ozawa *et al.* [15], presentan numerosos métodos para solucionar esta ecuación y se ha utilizado el modelo integral de primer orden. Integrando en ambos miembros de la ecuación, considerando que  $E/(RT) \gg 1$  [7, 11], se obtiene:

$$-\ln(1-\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \left(\frac{RT^2}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

tomando logaritmo neperiano en ambos miembros:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{ART^2}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Graficando  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  frente a  $1/T$  para puntos característicos del proceso (tabla 2), el intercepto nos permite obtener el factor pre-exponencial ( $A$ ) y la pendiente el valor de la energía de activación ( $E$ ) de la ecuación (2). La elección de las temperaturas características para realizar la regresión lineal que permita calcular la recta descrita en la ecuación (7), son aquellas que permitan caracterizar todos los eventos que sean

susceptibles de influir significativamente en el valor de las constantes cinéticas, estos coinciden con el final del proceso de secado, la formación de volátiles ligeros y formación de volátiles pesados.

**Tabla 2.** Temperatura de los eventos considerados  
**Table 2.** Considered stages temperature during the devolatilization

T [K]	Evento
323	Secado
373	
473	
573	Formación de volátiles ligeros
673	Formación volátiles pesados
773	
873	

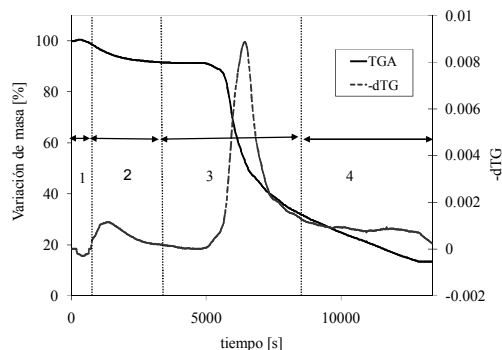
#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para las muestras de biomasa analizadas se ha estudiado la variación experimentada en los termogramas y posteriormente se han analizado estadísticamente los datos cinéticos de acuerdo con el modelo anteriormente descrito. Como un parámetro característico del proceso se ha determinado la temperatura a la que se ha descompuesto el 50% de la masa inicial, que en adelante se denomina  $T_{50}$ . Mediante este parámetro es posible evaluar si la temperatura a la que se da la principal pérdida de masa, tiene lugar a mayores temperaturas a medida que se modifica la tasa de calentamiento y el tamaño.

##### 4.1 Análisis del estudio termogravimétrico.

Los termogramas obtenidos son similares a los registrados en la bibliografía [7]. Acompañando a los termogramas se ha representado la derivada de la curva de pérdida de masa (-dTG) que permite apreciar el valor de la tasas de descomposición y en qué momento se produce su máximo (el cual corresponde con el punto de mayor formación de volátiles ligeros y por lo tanto tiene mucha importancia a la hora de modelar sistemas de gasificación). En la figura 3 se observan cuatro zonas diferenciadas en el termograma. La *zona 1* corresponde con un aumento de masa, atribuible a la formación de compuestos intermedios que posteriormente se descomponen (fenómenos de condensación de agua), la *zona 2* representa la

pérdida de humedad de la biomasa, en la *zona 3* se produce la devolatilización de compuestos ligeros y en la *zona 4* se evaporan los volátiles pesados.

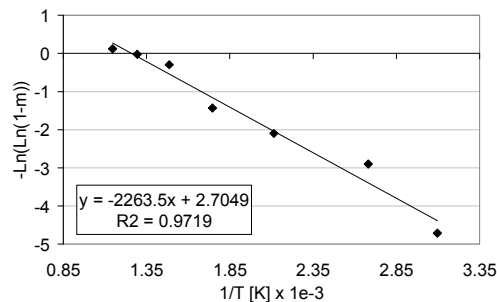


**Figura 3.** Curvas TGA y dTG para una muestra de biomasa

**Figure 3.** TGA and dTG plots of a biomass sample

##### 4.2 Estudio cinético

Para los experimentos realizados se han determinado las constantes cinéticas según el procedimiento descrito. Las curvas obtenidas (figura 4) se han utilizado para calcular los parámetros de Arrhenius mostrados en la tabla 3. No se aprecia gran diferencia entre los valores obtenidos en este trabajo y los registrados en la bibliografía (calculados mediante modelos de tres reacciones en paralelo) [16], tal observación permite validar el modelo cinético de primer orden utilizado en este trabajo, como una aproximación satisfactoria, ya que la cinética dominante en el proceso es la de descomposición de la celulosa y un modelo de primer orden predice de manera este fenómeno.



**Figura 4.** Gráfica  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\alpha)]$  vs  $1/T$

**Figure 4.** Plot  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-\alpha)]$  vs  $1/T$

### 4.3 Análisis estadístico multifactorial

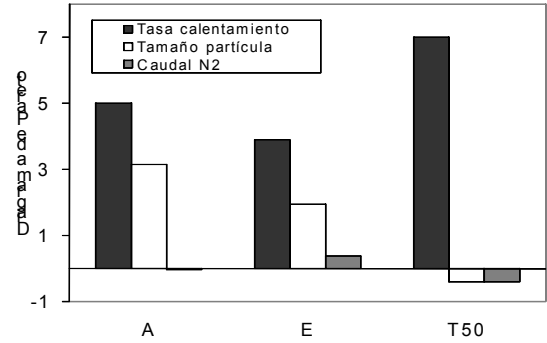
Para estudiar el efecto de cada uno de los parámetros (tasa de calentamiento, tamaño y caudal de agente gasificante) se ha realizado un análisis de varianza (ADEVA) para los parámetros de la tabla 3, en la cual se presentan los parámetros cinéticos y térmicos (factor pre-exponencial  $-A-$ , energía de activación  $-E-$  y  $T_{50}$ ) en función de los factores experimentales (tasas de calentamiento, tamaño de partícula y caudal de nitrógeno).

Mediante el análisis ADEVA se determina la influencia que los tres factores tienen sobre las variables respuesta ( $A$ ,  $E$  y  $T_{50}$ ), en los diagramas de Pareto (figura 5), se muestra el efecto de estos en los parámetros cinéticos de la devolatilización de la biomasa. Según los resultados obtenidos en el análisis de varianza, se concluye que las hipótesis del presente estudio son correctas al existir una clara influencia de los factores sobre las variables respuesta, siendo necesario combinar un estudio de la cinética con los parámetros físicos de la biomasa y las tasas de calentamiento.

**Tabla 3.** Parámetros de Arrhenius y  $T_{50}$

**Tabla 3.** Arrhenius parameters and  $T_{50}$

Tamaño de partícula 2-6 mm			
[K/min]	A [ $s^{-1}$ ]	E [kJ/mol]	$T_{50}$ [C]
10	2.90E+04	184.02	645.08
(2 l/min) 15	7.69E+04	208.86	674.91
20	1.51E+05	227.58	681.82
Tamaño de partícula 6-12 mm			
10	3.23E+04	187.92	642.43
(4 l/min) 15	7.88E+04	210.24	646.21
20	1.29E+05	230.54	685.82
Tamaño de partícula 12-19 mm			
10	4.99E+03	111.47	629.34
(2 l/min) 15	8.86E+04	220.01	670.63
20	2.12E+05	253.95	674.22
10	6.67E+03	115.99	627.83
(4 l/min) 15	1.20E+05	237.7	670.63
20	2.51E+05	264.01	671.95
Tamaño de partícula 12-19 mm			
10	9.26E+04	229.48	632
(2 l/min) 15	1.37E+05	242.98	670.63
20	2.05E+05	253.47	674.22
10	8.74E+04	233.29	638.26
(4 l/min) 15	1.36E+05	245.59	664.3
20	1.92E+05	250.46	664.65

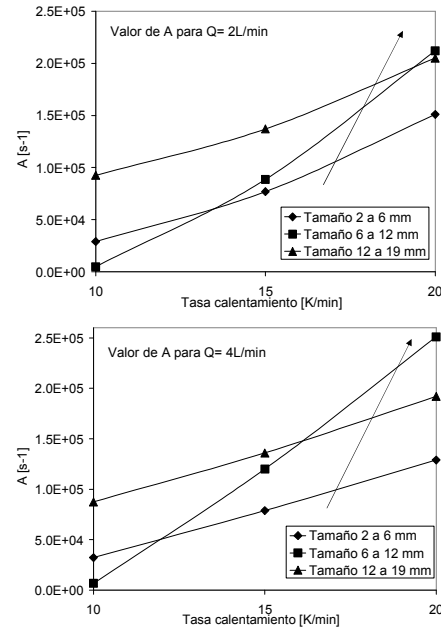


**Figura 5.** Diagrama de Pareto del diseño experimental

**Figure 5.** Pareto chart of the experimental design

#### 4.3.1 Evolución del factor pre-exponencial (A)

El Diagrama de Pareto indica una influencia despreciable del caudal, mientras que la tasa de calentamiento y el tamaño de partícula son determinantes. Se comprueba que el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius es proporcional a los dos factores experimentales como consecuencia de limitaciones en los fenómenos de difusividad másica y térmica. Estos resultados se pueden observar de forma gráfica en la figura 6, para los caudales de 2 y 4 L/min, respectivamente.



**Figura 6.** Variación de la constante pre-exponencial (A)

**Figure 6.** Pre-exponential factor (A) evolution

### 4.3.2 Evolución de la energía de activación (E)

Es despreciable el efecto del caudal del agente gasificante tal y como muestra el Diagrama de Pareto (figura 5), mientras que un aumento de la tasa de calentamiento y del tamaño de partícula originan incrementos en la energía de activación (figura 7), básicamente debido a efectos de inercia térmica, lo que deriva una mayor temperatura para iniciar el proceso de pirólisis.

La mayor energía de activación obtenida para el tamaño de biomasa de 6 a 12 mm en la figura 7, se atribuye a una muestra con distribución de tamaño de partícula muy heterogénea.

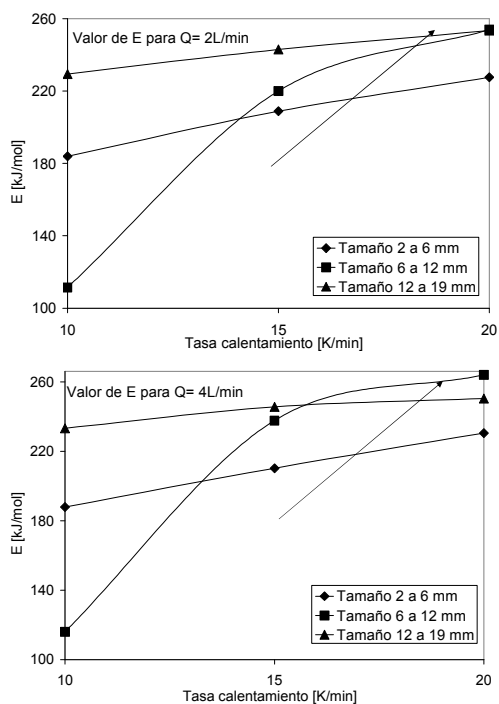


Figura 7. Variación de la energía de activación (E)  
Figure 7. Activation energy (E) evolution

### 4.3.3 Evolución de la T<sub>50</sub>

La imposición de mayores tasas de calentamiento dificultan los fenómenos de transmisión de masa y calor, derivando que la temperatura para la cual la reacción de devolatilización ha llegado a la mitad se produzca a mayores temperaturas (figura 8), de manera similar es un efecto de inercia térmica. Se

observa que la influencia del tamaño y el caudal son despreciables (figura 5).

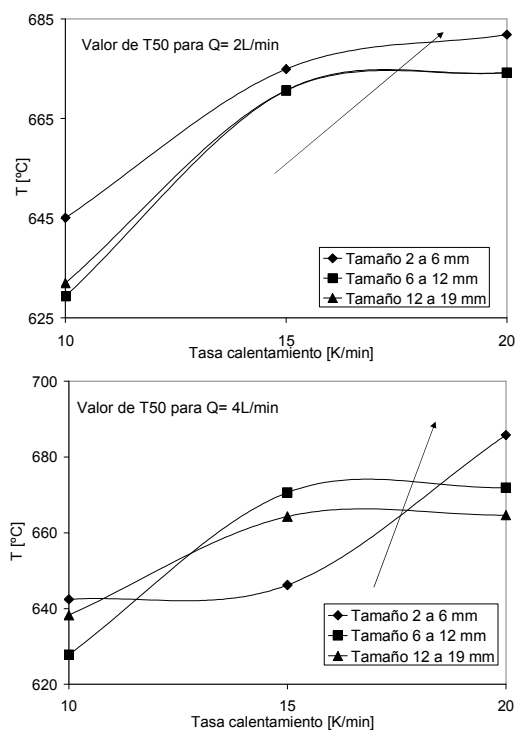
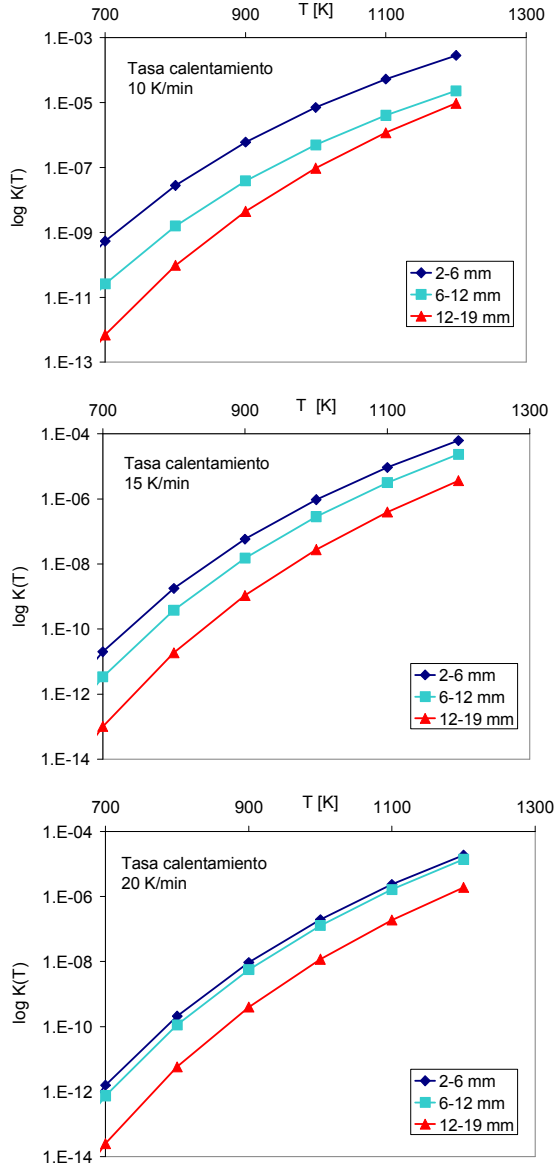


Figura 8. Variación de T<sub>50</sub>  
Figure 8. T<sub>50</sub> evolution

### 4.3.4 Variación de las constantes cinéticas

Despreciando la influencia del caudal del agente gasificante se ha demostrado que para todos los tamaños un aumento de la tasa de calentamiento genera que la reacción suceda más lentamente, tal y como se puede observar en el valor de la constante cinética de la devolatilización (figura 9). Este aumento influye en la exactitud con la que pueden predecirse la formación (composición) del gas pobre en un sistema de gasificación, por lo tanto deben realizarse correcciones para los tamaños de biomasa simulados mediante modelos cinético-químicos. De forma similar se observa que un aumento del tamaño de partícula hace que la constante cinética evolucione hacia velocidades de descomposición más bajas.



**Figura 9.** Evolución de las constantes cinéticas ( $k$ ) con la tasa de calentamiento y el tamaño de partícula  
**Figure 9.** Kinetic constant ( $k$ ) evolution in function of the heating rate and the particle size

## 5. CONCLUSIONES

En este estudio se han realizado ensayos termogravimétricos con tamaños de biomasa mayores a los referenciados en la literatura. Se ha demostrado que para llevar a cabo un diseño óptimo de sistemas de aprovechamiento energético de biomasa mediante gasificación, es conveniente utilizar las constantes cinéticas en función del

tamaño de partículas para modelar el proceso mediante herramientas computacionales.

A medida que aumenta el tamaño de la biomasa y la variación de las tasas de calentamiento, la reacción de devolatilización se desplaza hacia mayores temperaturas, mientras que el caudal de agente gasificante no presenta influencia significativa. La variación de los factores investigados, generan que la constante cinética ( $k$ ) varíe de forma significativa.

Las correcciones de las constantes cinéticas en función del tamaño de partícula, son necesarias para ajustar con exactitud los modelos cinético-químicos que predicen la composición del gas pobre obtenido.

Se comprueba que el Análisis Termogravimétrico (TGA) es un método de bajo costo y pocos requerimientos técnicos, que proporciona datos muy útiles no sólo para determinar la composición de la biomasa (humedad, volátiles, carbón fijo y cenizas -análisis inmediato-), sino también para analizar la cinética de su devolatilización.

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio Español de Educación y Ciencia el soporte económico para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto REN2003-09299/TECNO; y al Programa de Becas de Alto Nivel de la Unión Europea para América Latina (Programa AlBan), beca N° E04D046253CO. También agradecen la colaboración brindada por el Profesor Dr. Juan J. Hernández (Universidad Castilla-La Mancha).

## REFERENCIAS

- [1] BRIDGWATER, A.V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Energy Research Group, Aston University, Birmingham B4, 7ET, UK, 2005.



- [2] Ministerio de Industria y Comercio, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Resumen. Plan de energías renovables en España, 2005-2010. *www.mityc.es*, 2005.
- [3] ZHENG, G., KOZINSKI, J.A. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel*, 79 (2): 181-92, 2000.
- [4] SARAVAMA, S., BABU, B.V. Kinetic Parameter estimation of gelatin waste by termogravimetry. National Conference on Enviromental Conservation (NEC-2006), 2006
- [5] OLLERO, P., SERRERA, A., ARJONA, R., Alcantarilla, S. The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue. *Biomass and Bioenergy*, 24 (2): 151-61, 2003.
- [6] ORFAO, J.J.M., ANTUNES, F.J.A., FIGUEIREDO, J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials three independent reactions model. *Fuel*, 78 (3): 349-58, 1999.
- [7] LAPUERTA, M., HERNÁNDEZ J.J., RODRIGUEZ, J. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass and Bioenergy* 27: 385 – 391, 2004.
- [8] PÉREZ, J.F. Modelado unidimensional del proceso de gasificación de biomasa lignocelulósica en lechos empacados en equicorriente. Validación experimental con gasificadores invertidos. Tesis doctoral, Universidad de Valladolid, España, 2007.
- [9] MELGAR, A., DIEZ, A., LAPUERTA, M., HERNÁNDEZ J.J., ALKASSIR A., Potencial energético de residuos procedentes de biomasa lignocelulósica en las regiones agrícolas del centro de España. *Energía*, 171:50-58, 2003.
- [10] LAPUERTA, M., HERNÁNDEZ, J.J., PAZO, A., LÓPEZ, J. Gasification of biomass wastes: effect of the biomass origin and the gasifier operating condition. 2<sup>nd</sup> International Congress of Energy and Environment Engineering and Management. Badajoz, España, 2007.
- [11] LAPUERTA, M., HERNÁNDEZ J.J., RÓDRIGUEZ, J. Comparison between the kinetics of devolatilisation of forestry and agricultural wastes from the middle-south regions of Spain. *Biomass and Bioenergy*. 31: 13-19. 2007.
- [12] BORGE, DAVID. Estudio y caracterización cinética del proceso de devolatilización de combustibles sólidos mediante análisis termogravimétrico. Valladolid (España), Proyecto de grado, 2007.
- [13] ASTM E 871-82, 1998. Standard method for moisture analysis of particulate wood fuels, 1998.
- [14] ASTM E 871-82, 1998. Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels, 1998.
- [15] OZAWA, P., *et al.* Pyrolysis, kinetic study: Arrhenius constants. *Bull chemistry society. Japan*, 1995, p:38-85
- [16] KASTANAKI, E., VAMVUKA, D., GRAMMELIS, P., KAKARAS, E. Thermogravimetric studies of the behaviour of lignite-biomass blends during devolatilization. *Fuel Processing Technology*; 77-78:159-66, 2002.