

ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS PELETS DE MADERA

Nerea Crespo Fernández^[*], M^a Belén Folgueras Díaz^[**]

[*] Alumno; [**] Tutor

UO190131@uniovi.es

Departamento de Energía. Universidad de Oviedo.

RESUMEN

En el siguiente trabajo se hace un estudio de la degradación térmica (pirólisis en atmósfera de nitrógeno) de tres muestras de madera molida sometidas a velocidades de calentamiento diferentes.

Para poder llevar a cabo el estudio se realizaron varios análisis termogravimétricos para las tres velocidades de estudio (2,5, 5 y 10 °C/min) entre las temperaturas de 50 y 500°C. Posteriormente se aplicaron dos modelos cinéticos (Ozawa-Flynn-Wall y Vyazovkin) para poder interpretar los resultados y obtener así la variación de la energía de activación de las muestras en función de su grado de conversión.

Los perfiles de pirólisis del pelet de madera muestran que existen dos etapas de desvolatilización, asociadas los componentes de la madera (hemicelulosa, celulosa y lignina). La energía de activación aumenta de forma prácticamente lineal con el grado de conversión para los dos modelos cinéticos estudiados, proporcionando valores entre los 160 y los 219 kJ/mol para grados de conversión entre 30 y 55%.

ABSTRACT

This paper shows a study of thermal degradation (pyrolysis at nitrogen atmosphere) of three ground wood samples under different heating rates.

Firstly, several thermogravimetric analysis were carried out at three heating rates (2,5, 5 and 10 °C/min) in the temperature range 50-500°C. Then, two kinetic models (Ozawa-Flynn-Wall and Vyazovkin) were applied in order to

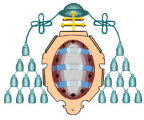
determine the activation energy at different conversion values.

Once the three samples were analyzed, the same tendency in curves TG and DTG was observed. These curves show two stages of devolatilisation, due to the wood components (hemicellulose, cellulose and lignine). Activation energy increases linearly with conversion values for both studied kinetic models, giving values between 160 and 219 kJ/mol for conversion percentages between 30 and 55%.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la biomasa procedente de madera se está convirtiendo en una forma de energía muy atractiva en los países industrializados, debido a las ventajas medioambientales que tiene frente a los combustibles fósiles:

1. Ésta es una fuente de energía renovable, ya que puede ser repuesta continuamente.
2. Sólo se genera una pequeña cantidad de CO₂ (aproximadamente un 5%) en la combustión de madera. Esto es gracias a que el CO₂ generado se iguala con el consumido por el árbol durante todo su ciclo de vida. Es el transporte del material el que genera el exceso de dióxido de carbono.
3. La madera contiene un mínimo de metales pesados y niveles muy bajos de azufre.
4. Es posible controlar las emisiones de partículas procedentes de la combustión de madera, gracias a dispositivos estándar de control de emisiones (ciclones, separadores electrostáticos).



5. Las cenizas producidas son mínimas (habitualmente menos de 1% del peso de la biomasa). Estas cenizas pueden ser usadas, en algunos casos, como fertilizante.

Otra gran ventaja de la madera como combustible es su menor precio. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el precio de la madera usada como combustible puede ser extremadamente variable, según señalan *Bergman y col.* [1] en su trabajo sobre la importancia de la madera como recurso energético.

Por otra parte, como pone de manifiesto el estudio de *Bergman y col.* [1], existe un gran inconveniente en el uso de madera como combustible. Los costes iniciales de un sistema de combustión de madera son extremadamente altos (entre 50-200% del sistema de un combustible fósil). Las razones de esto son los sistemas de transporte del combustible y los sistemas de almacenamiento requeridos. A pesar de ello, si se hace un análisis del coste del ciclo de vida completo del sistema de combustión se puede determinar que este combustible es más económico.

Otros inconvenientes que se podrían señalar en el uso de la madera son su baja densidad energética, el alto contenido en humedad que presenta y el corto periodo de almacenamiento que soporta debido a la degradación de la materia orgánica. Sin embargo, cuando la madera se transforma en pelets, su valor como combustible se incrementa. Entre los beneficios de esta transformación se encuentran la facilidad de manejo, transporte y almacenamiento o la mayor eficiencia de quemado.

Los pelets son elementos densificados de forma cilíndrica con diámetros de 6-12 mm y longitudes comprendidas entre los 10 y 30 mm. Los pelets se fabrican fácilmente y proporcionan un excelente combustible en el sistema industrial ya que pueden ser alimentados y dosificados mediante sistemas automáticos.

Hay que tener en cuenta que para la producción de pelets es necesario un producto base con una humedad del orden del 8-15% y un tamaño de partícula de unos 5 mm.

En la bibliografía se pueden encontrar estudios anteriores al presente trabajo. Gracias a estos estudios es posible hacer una comparación de los resultados obtenidos con los de otros autores.

González y col. [2] obtuvieron en su estudio sobre la pirólisis de la biomasa procedente de plantaciones energéticas, la energía de activación de la madera de álamo (56kJ/mol) mediante un previo análisis termogravimétrico.

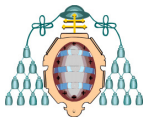
En el trabajo de *Deka y col.* [3] basado en el estudio de diferentes propiedades de madera de bambú tratada con resinas se puede ver el valor de la energía de activación obtenido para este tipo de madera sin tratar. El valor aumenta a medida que lo hace la velocidad de calentamiento de la muestra (109,47kJ/mol - 113,89kJ/mol).

Datos diferentes se obtienen en otro estudio realizado por *Shen y col.* [4] sobre los mecanismos de degradación térmica de madera para pino y abedul. La energía de activación para ambas maderas, en atmósfera inerte, decrece con la velocidad de calentamiento para luego aumentar, variando entre los 100 y 120kJ/mol.

Por otra parte, *Yao y col.* [5] estudiaron la energía de activación de diferentes fibras naturales mediante análisis termogravimétrico. Para la mayoría de los materiales analizados, este valor de la energía de activación se encuentra en torno a los 160 - 170 kJ/mol. Sin embargo, se presentan excepciones como la madera de arce (155,8 kJ/mol), el cáñamo (179,9 kJ/mol), el yute (184,2 kJ/mol) y la paja de arroz (195,9 kJ/mol).

Otros autores como *Müller-Hagedorn y col.* [6] en su estudio cinético comparativo para diferentes muestras de madera hacen el cálculo de la energía de activación para cada uno de los componentes de las muestras. Para los tres tipos de madera estudiados, este parámetro varía entre 100 y 260 kJ/mol para la hemicelulosa y entre 90 y 180 kJ/mol para la celulosa, estando el valor para la lignina en torno a los 100 kJ/mol.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio sobre la degradación térmica de pelets de madera en atmósfera inerte de N₂ mediante análisis termogravimétrico. Asimismo, para realizar el análisis cinético de dicho proceso de degradación se emplearon tres velocidades de calentamiento diferentes. Con ello, se pretende estudiar cómo varía la energía de activación con el grado de conversión durante este proceso.



2. MÉTODO TRABAJO

2.1. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico, o TGA, puede proporcionar una evaluación rápida del comportamiento del combustible durante su calentamiento en atmósfera inerte (pirólisis) o su combustión en aire o en oxígeno. Asimismo, proporciona las temperaturas a las cuales comienza y termina la descomposición térmica o la combustión. Con este análisis es posible obtener además otras características como la temperatura de máxima reactividad o el tiempo total de pirólisis o de combustión.

Así, para cualquier combustible, la información necesaria para estimar la eficacia de pirólisis o de combustión, el tiempo de residencia o el exceso de aire (en caso de combustión), puede ser obtenida fácilmente. Por lo tanto, el análisis térmico podría hacer una contribución importante al conocimiento del comportamiento térmico de los pelets de madera.

Gracias a este análisis es posible obtener unos perfiles de degradación térmica, en los que se representa la velocidad de pérdida de masa frente a la temperatura. En estos gráficos se puede observar como, al aumentar la temperatura durante la pirólisis, disminuye la masa de los pelets. Una vez que la pirólisis concluye, se obtiene una masa final que corresponde fundamentalmente a materia carbonosa (char) y pequeñas cantidades de materia mineral.

2.2. Materiales y condiciones experimentales

Los pelets de madera utilizados se trituraron a tamaños menores de 850 μm . La composición química elemental (C, H, N y S) fue obtenida mediante un analizador elemental Perkin-Elmer modelo 2400.

Los ensayos termogravimétricos se realizaron con la ayuda de un analizador termogravimétrico METTLER, modelo TA-4000. Las tres muestras de madera molida, entre 10 y 11 mg, fueron sometidas a tres velocidades de calentamiento diferentes (2,5, 5 y 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente) desde una temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$ hasta 500 $^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Cada uno de los perfiles termogravimétricos fue realizado tres veces asegurando un error relativo en la curva de pérdida de masa de $\pm 5\%$.

La termobalanza es un instrumento de medida que permite medir la masa de la muestra durante todo el proceso de calentamiento, de forma que se puede determinar cuáles son las temperaturas de inicio y fin de la descomposición térmica.

Gracias a esta información proporcionada por la termobalanza, es posible representar los perfiles termogravimétricos para cada una de las velocidades de calentamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los pelets de madera

Los resultados de los análisis inmediato y elemental de los pelets de madera, así como el poder calorífico superior (PCS), se muestran en la Tabla 1.

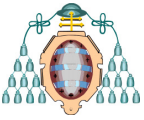
Tabla 1. Análisis inmediato y elemental de los pelets

Análisis inmediato (%peso, tr)	Humedad	6,2
	Cenizas	2,3
	M.V.	72,4
PCS (MJ/kg)		19,1
Análisis elemental (%peso, bs)	C	46,6
	H	6,3
	N	0,3
	S	0,3

El pelet analizado tiene un alto contenido en materia volátil. Las cenizas representan un porcentaje muy bajo del total (2,3% en peso). Esto último concuerda con lo ya expuesto en la introducción.

Como se puede ver en los resultados del análisis elemental, el componente mayoritario en la madera es el carbono, seguido por el hidrógeno. Por otra parte, las cantidades de azufre y nitrógeno son muy bajas (menos del 1% en peso).

La madera tiene una densidad energética muy baja si se compara con la de una hulla. Esto concuerda con el bajo poder calorífico superior (PCS) obtenido en los ensayos (19 MJ/kg).



3.2. Análisis termogravimétrico

En las Figuras 1 y 2 se muestran los perfiles termogravimétricos (TG y DTG, respectivamente) obtenidos para las tres velocidades de calentamiento a las que se realizaron los experimentos.

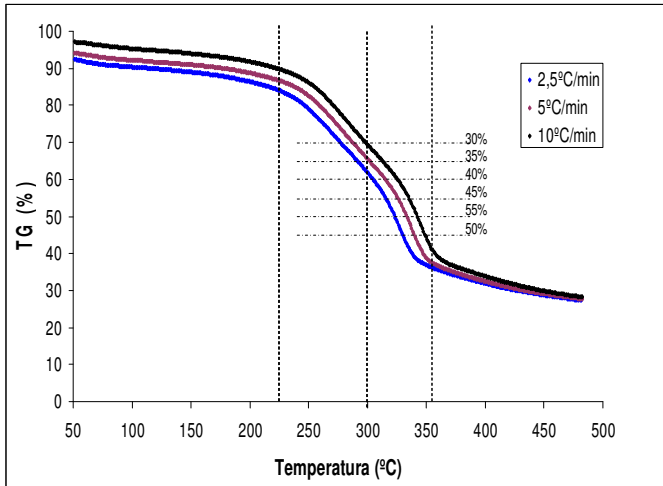


Figura 1. Perfiles termogravimétricos TG para velocidades de 2,5, 5 y 10 °Cmin⁻¹

En el diagrama TG de la Figura 1 se puede ver que la tendencia es la misma en los tres casos. Se observa la existencia de dos etapas diferenciadas de desvolatilización, de modo que la masa desciende rápidamente entre las temperaturas de inicio y fin de la descomposición térmica (aproximadamente, 225°C y 375°C), permaneciendo prácticamente constante fuera de ese rango de temperaturas. La presencia de estas dos etapas puede ser debida a las diferentes proporciones de hemicelulosa, celulosa y lignina presentes en los pelets de madera.

En el diagrama DTG de la Figura 2 se pueden observar, con mayor precisión, los procesos ya explicados con los diagramas TG:

1. Hasta 150°C se produce un pequeño pico asociado a la pérdida de humedad.
2. Entre el inicio de la descomposición y 300°C hay un hombro, asociado probablemente a la descomposición de la hemicelulosa.
3. Entre 300°C y el final de la descomposición térmica hay un pico, cuyas temperaturas pico son 325, 337 y 345°C para las velocidades de 2,5, 5 y 10 °C/min. En este tramo tiene lugar fundamentalmente la pirólisis de la celulosa y la lignina.

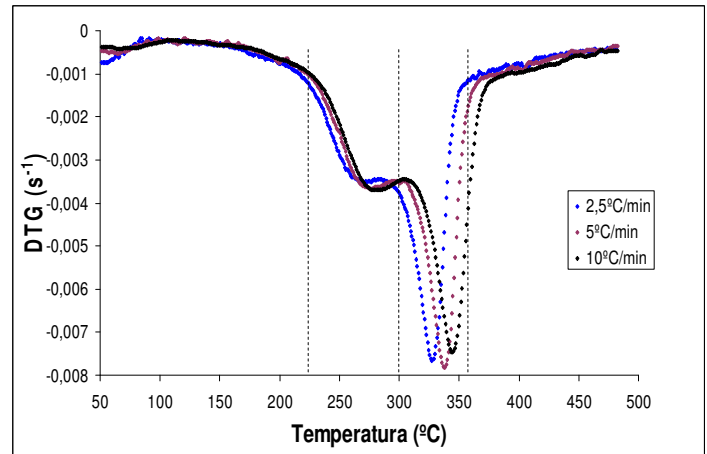
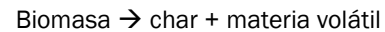


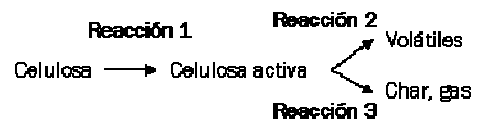
Figura 2. Perfiles termogravimétricos DTG para velocidades de 2,5, 5, 10 °Cmin⁻¹

La reacción principal de pirólisis de la biomasa es la que sigue [7]:

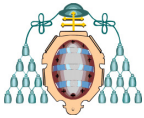


Los componentes mayoritarios de la madera son la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. Las reacciones que tienen lugar durante de la pirólisis de la muestra de madera molida son las correspondientes a la descomposición de los citados componentes (*Balat* [7]):

1. Descomposición de la hemicelulosa. El monómero más abundante de la hemicelulosa es el xilano. La degradación de este compuesto produce principalmente: agua, metanol, ácidos fórmico, acético y propiónico, hidroxí-1-propanona, hidroxí-1-butanona y 2-furfuraldehído.
2. Descomposición de la celulosa. El mecanismo aceptado que describe esta descomposición se lleva a cabo en tres reacciones:



3. Descomposición de la lignina. La pirólisis de la lignina da productos relacionados con el fenol (guayacol y 2,6-dimetoxifenol), así como metanol, ácido acético, acetona, acetaldehído y gases (CO, CO₂, CH₄, H₂ e hidrocarburos ligeros) (*Caballero* [8]).



3.3. Análisis cinéticos

La cinética de la pirólisis de la madera puede ser descrita mediante la ecuación siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} f(\alpha) \quad (1)$$

donde t es el tiempo, T la temperatura, α es el grado de conversión, y $f(\alpha)$ es el modelo de reacción.

En el caso de datos dinámicos, obtenidos a una velocidad constante de calentamiento ($\beta = dT/dt$), se puede expresar la derivada del grado de conversión con el tiempo en función de la temperatura. Así, se consigue la expresión no-isotérmica (2):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} Ae^{-E/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

Integrando se obtiene la expresión (3):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (3)$$

Una vez que las temperaturas correspondientes a los valores de α procedentes de los experimentos para diferentes velocidades de calentamiento han sido medidas, la energía de activación puede ser obtenida mediante dos métodos no-isotérmicos diferentes: el método Ozawa-Flynn-Wall y el método de Vyazovkin (Otero y col. [9]).

3.3.1. Modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall

El método no-isotérmico de Ozawa [10] y Flynn-Wall [11] permite determinar la energía de activación usando la aproximación de Doyle [12]. Empleando dicha aproximación se obtiene la siguiente ecuación cinética:

$$\ln(\beta) = \ln\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Así, la energía de activación puede ser estimada a través de las pendientes de las rectas obtenidas de la Figura 3, en las que están representados $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ para los diferentes grados de conversión (α) mostrados en la Figura 1.

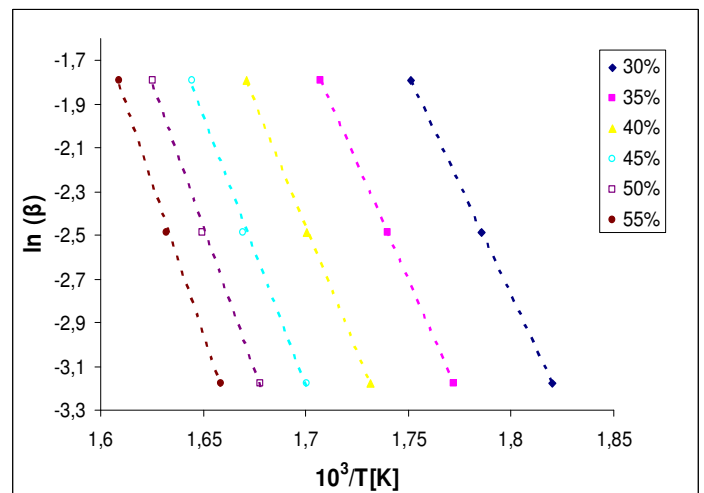


Figura 3. Rectas de ajuste obtenidas con el modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall para diferentes grados de conversión

En la Tabla 2 se muestran los valores de las pendientes de las rectas para cada uno de los grados de conversión y los respectivos coeficientes de correlación. Como se puede observar, estos factores son muy próximos a 1, con lo que se comprueba que los resultados obtenidos son buenos.

Tabla 2. Pendientes y coeficientes de correlación para cada recta de ajuste obtenida con el método de Ozawa-Flynn-Wall y valores de energía de activación obtenidos

α (%)	Pendiente	R^2	E (kJ/mol)
30	-20,231	1	159,89
35	-21,41	1	169,20
40	-22,757	0,9999	179,85
45	-24,805	0,9958	196,04
50	-26,42	0,998	208,80
55	-27,587	0,9984	218,02

En la Tabla 2 se muestran también los valores de la energía de activación obtenidos para cada uno de los grados de conversión. Como se puede ver en la tabla, estos valores van aumentando a medida que aumenta el grado de conversión de la muestra. Este incremento en la energía de activación se representa en la Figura 4.

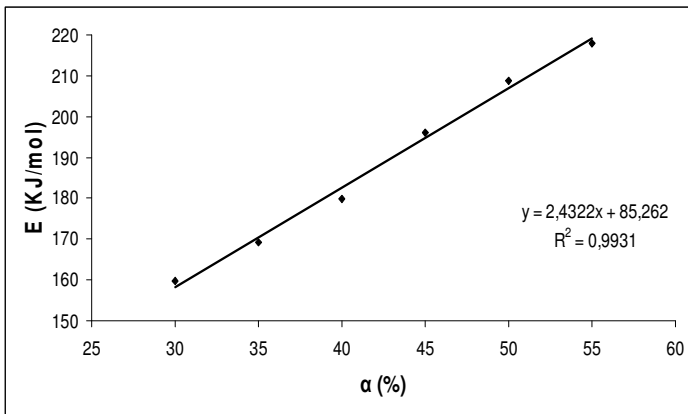
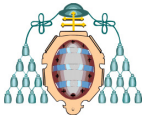


Figura 4. Valores de energía de activación en función del grado de conversión para el método de Ozawa-Flynn-Wall

En la Figura 4 se representan los valores de energía de activación obtenidos para los diferentes grados de conversión. Asimismo, en el gráfico se incluye la recta de regresión correspondiente para estos datos. En dicha figura, se observa que el aumento de la energía de activación (kJ/mol) con el grado de conversión (%) es prácticamente lineal, siendo la pendiente del ajuste lineal de 2,43. El coeficiente de correlación de la recta de regresión obtenida es muy alto ($R^2 = 0,9931$).

3.3.2. Modelo cinético de Vyazovkin

También puede emplearse el método no-isotérmico de Vyazovkin [13] para determinar las energías de activación de la pirólisis de la madera. Por consiguiente, los valores obtenidos pueden contrastarse con los del método anterior.

A partir de la ecuación (3) y, teniendo en cuenta que $E/2RT \gg 1$, la integral de temperatura se puede expresar de la forma:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (5)$$

Sustituyendo la expresión (5) en (3) y tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{RA}{Eg(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (6)$$

Para cada grado de conversión (α), como se aprecia en la Figura 5, se representa $\ln(\beta/T^2)$ vs. $1/T$. La energía de activación puede obtenerse a partir de las pendientes de las rectas obtenidas.

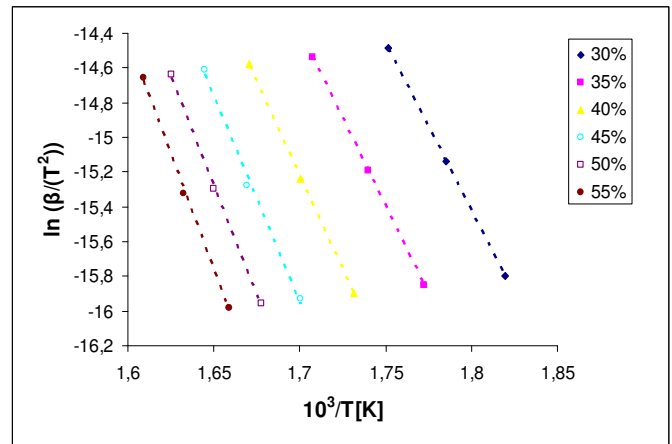


Figura 5. Rectas de ajuste obtenidas con el modelo cinético de Vyazovkin para diferentes grados de conversión

Al igual que en el método anterior, en la Tabla 3 se detallan los valores de las pendientes y de los coeficientes de correlación para cada recta. Los coeficientes de correlación se aproximan a 1. Sin embargo, son algo menores que los obtenidos con el método de Ozawa-Flynn-Wall.

Tabla 3. Pendientes y factores de correlación para cada recta de ajuste obtenida con el método de Vyazovkin y valores de energía de activación obtenidos

α (%)	Pendiente	R ²	E (kJ/mol)
30	-19,111	1	158,89
35	-20,26	1	168,44
40	-21,582	0,9999	179,43
45	-23,61	0,9954	196,29
50	-25,209	0,9978	209,59
55	-26,363	0,9983	219,18

En la Tabla 3 también se recoge la energía de activación para cada grado de conversión. En la Figura 6 se puede ver, al igual que en la tabla anterior, como aumentan los valores de E con α .

Los valores de la energía de activación para cada grado de conversión considerado se representan en la Figura 6, junto con la recta de regresión correspondiente. Se observa de nuevo que la energía de activación aumenta linealmente con el grado de conversión, para el intercalo considerado. El grado de ajuste de la recta de regresión es muy alto ($R^2 = 0,9928$), pero algo menor que el obtenido por el método de Ozawa-Flynn-Wall.

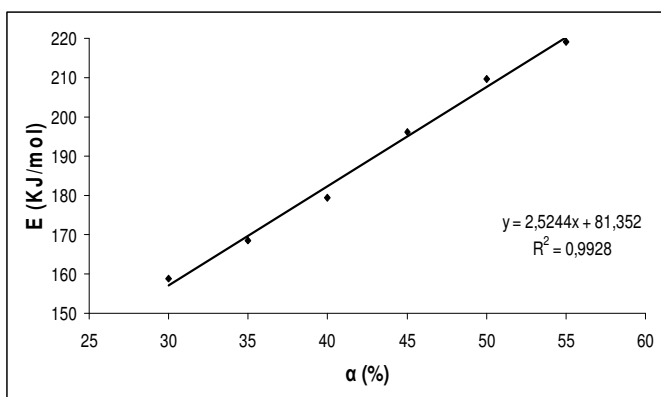
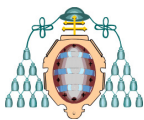


Figura 6. Valores de energía de activación en función del grado de conversión para el método de Vyazovkin

La pendiente de esta recta de regresión (2,52) es ligeramente más alta que la obtenida con el método de Ozawa-Flynn-Wall. Sin embargo, la ordenada en el origen presenta un valor algo menor.

En la Tabla 4 se resumen los valores de la energía de activación obtenidos con el método de Ozawa-Flynn-Wall y el de Vyazovkin para cada uno de los grados de conversión considerados. Ambos métodos proporcionan valores muy semejantes.

Tabla 4. Comparación de los valores de la energía de activación obtenidos con cada método para cada grado de conversión

α (%)	E (kJ/mol)	
	Ozawa-Flynn-Wall	Vyazovkin
30	159,89	158,89
35	169,20	168,44
40	179,85	179,43
45	196,04	196,29
50	208,80	209,59
55	218,02	219,18

Los valores de energía activación obtenidos son ligeramente superiores a los de la madera de bambú obtenidos por *Deka y col.* [3], los cuales están en torno a los 110 kJ/mol, y los de madera de abedul y pino de *Shen y col.* [4] y *Senneca* [14], que van de los 100 a los 120 kJ/mol. Estos valores están muy próximos a los calculados por *Yao y col.* [5] para diferentes fibras naturales. Sin embargo, son muy superiores a los de madera de álamo de *González y col.* [2], con valores de 56 kJ/mol.

4. CONCLUSIONES

Los perfiles de pirólisis de pelets de madera muestran dos etapas diferenciadas de desvolatilización (un pico y un hombro), entre las temperaturas de 225°C y 375°C. Estas dos etapas están relacionadas con las diferentes proporciones de hemicelulosa, celulosa y lignina presentes en la madera. La temperatura pico varía con la velocidad de calentamiento, siendo 325, 337 y 345°C para las velocidades de 2,5, 5 y 10°C/min, respectivamente.

El análisis cinético de la pirólisis de los pelets de madera se realizó por los métodos isoconversionales de Ozawa-Flynn-Wall y Vyazovkin. Ambos métodos proporcionaron resultados satisfactorios con un alto grado de coincidencia.

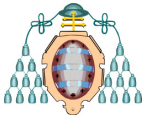
Se obtuvo que la energía de activación aumenta linealmente con el grado de conversión, tomando valores comprendidos entre 160 y 219 kJ/kmol para el intervalo de grados de conversión 30 - 55%. Las ecuaciones lineales obtenidas fueron $E \text{ (kJ/kmol)} = 2,43 \alpha \text{ (\%)} + 85,26$ por el método de Ozawa-Flynn-Wall y $E \text{ (kJ/kmol)} = 2,52 \alpha \text{ (\%)} + 81,35$ por el método de Vyazovkin, con coeficientes de correlación de 0,99 en ambos casos.

NOMENCLATURA

- α ≡ conversión
- t ≡ tiempo
- A ≡ factor pre-exponencial de Arrhenius
- E ≡ energía de activación
- R ≡ constante de los gases
- T ≡ temperatura
- β ≡ dT/dt

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su apoyo incondicional. Y sobre todo, a mi tutora, Dra. M^a Belén Folgueras Díaz, por su ayuda durante toda la elaboración de este trabajo.



REFERENCIAS

- [1] R. Bergman, J. Zerbe. *Primer on wood biomass for energy. Fuel Processing Technology* 88 (2007) 87-97.
- [2] J. D. González, M. R. Kim, E. L. Buonomo, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman. *Pyrolysis of biomass from sustainable energy plantations: effect of mineral matter reduction on kinetics and charcoal pore structure. Energy Sources, Part A*, 30:809-817 (2008).
- [3] M. Deka, P. Das, C. N. Saikia. *Studies on dimensional stability, thermal degradation and termite resistant properties of bamboo treated with thermosetting resins. Journal of Bamboo and Rattan*, Vol. 2, No. 1, pp. 29-41 (2003).
- [4] D. K. Shen, S. Gu, Baosheng Jin, M. X. Fang. *Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods. Bioresource technology* 102 (2011) 2047-2052.
- [5] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, Y. Xu. *Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability*, 93, issue 1, January 2008, 90-98.
- [6] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller. *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68-69 (2003) 231-249.
- [7] M. Balat. *Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: reactions of pyrolysis. Energy sources, Part A*, 30:620-635, 2008.
- [8] J. A. Caballero Suárez. *Estudio cinético de la pirólisis de lignina. Diseño de un reactor para el estudio de las reacciones secundarias*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante (1995).
- [9] M. Otero, L. F. Calvo, M. V. Gil, A. I. García, A. Morán. *Co-combustion of different sewage sludge and coal: a non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis. Bioresource Technology* 99 (2008) 6311-6319.
- [10] T. Ozawa. *A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881-1886 (1965).
- [11] J. H. Flynn, L. A. Wall. *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Polym. Lett.* 4, 323-328 (1966).
- [12] C. D. Doyle. *Estimating isothermal life from thermogravimetric data. J. Appl. Polym. Sci.* 6, 639-642 (1962).
- [13] S. Vyazovkin. *Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature. J. Comput. Chem.* 18, 393-402 (1997).
- [14] Osvalda Senneca. *Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. Fuel processing technology* 88 (2007) 87-97.