

Modelado cinético de la pirólisis de residuos agroindustriales: Cáscaras de avellanas y castañas

P. A. Della Rocca, A. L. Cukierman*

PINMATE, Departamento de Industrias,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, 1428,
Buenos Aires, Argentina, E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

Resumen

En el presente trabajo se estudia la cinética de pirólisis de dos residuos agroindustriales: cáscaras de avellanas y castañas en atmósfera inerte, mediante análisis termogravimétrico no isotérmico en el rango de temperaturas de degradación térmica, 300-1200 K. Se aplican diversos modelos cinéticos con el propósito de ajustar los datos experimentales y evaluar los parámetros cinéticos que describen el proceso de pirólisis. De todos estos modelos, aquel que predice un aumento de la energía de activación con la conversión permite representar satisfactoriamente los datos experimentales en todo el rango de degradación térmica. Este modelo también ha sido utilizado con éxito en la desactivación de catalizadores.

Abstract

A study of agricultural residues: hazelnut and Brazilian chestnut's shells pyrolysis over a wide range of temperatures (300-1200 K), has been carried out. Non-isothermal thermogravimetric analysis has been performed to examine pyrolysis kinetics. Different models presented in the literature has been applied to describe experimental data and to evaluate intrinsic kinetic parameters. A model that predicts an increase of activation energy with the conversion has represented experimental data satisfactorily in all the range of temperature. This one has also been applied to catalytic deactivation models.

* Ex integrante PINMATE, actualmente Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Buenos Aires, UTN, Medrano 951, 1179, Buenos Aires, Argentina

Introducción

Las reservas de combustibles fósiles se agotan progresivamente imponiendo la necesidad de la búsqueda de nuevos recursos para la producción de energía y la obtención de productos químicos. Una alternativa especialmente atractiva es la utilización de la biomasa en los procesos de conversión térmica tales como: combustión, gasificación, liquefacción y pirólisis. Ésta presenta la ventaja de ser renovable a corto plazo, poseer una menor concentración de azufre y cenizas, en comparación con los combustibles fósiles, y su empleo reduce, en consecuencia, las emisiones de contaminantes perjudiciales a la atmósfera.

En la pirólisis la biomasa se descompone térmicamente en una atmósfera inerte, obteniéndose productos de diferente volatilidad: un residuo sólido (char), líquidos (ácidos piroleñosos y alquitranes) y gases (CO , CO_2 , H_2 y CH_4 principalmente). Las proporciones en que se obtienen los productos de pirólisis dependen de las condiciones de operación (velocidad de calentamiento, temperatura final de pirólisis y tiempo de retención en el pirolizador) y la naturaleza de la biomasa empleada.

El conocimiento de la cinética de pirólisis es relevante para establecer criterios adecuados de diseños de equipos basados en este proceso. El presente trabajo tiene como objetivo la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan la pirólisis de residuos agroindustriales (cáscaras de avellanas y castañas), mediante la aplicación de diferentes modelos cinéticos.

Parte Experimental

Los materiales empleados son residuos agroindustriales: cáscaras de avellanas de la especie *Corylus L. avellana*, proveniente de Italia y cáscaras de castañas de Pará o nuez de Brasil, especie *Bertholletia excelsa*.

El estudio cinético de la pirólisis de todos los residuos se llevó a cabo mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico. Este tipo de análisis permite registrar la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura, para una determinada velocidad de calentamiento. Las mediciones se realizaron en una termobalanza marca Netzch, modelo STA 409, que opera con un sistema de alimentación y regulación de flujo de nitrógeno acoplado y un sistema de adquisición de datos.

Se realizaron ensayos preliminares con el objetivo de establecer las condiciones de operación para las mediciones cinéticas de los residuos. Para cada residuo, se realizaron experiencias empleando distintas masas de muestras (5, 10 mg) y varias velocidades de calentamiento (10, 20, 50 y 100 K/min), con el propósito de analizar posibles efectos difusionales y evaluar limitaciones a la transferencia de calor. Asimismo se llevaron a cabo experiencias con fracciones de diferente diámetro de partícula (1200-1400 μm , 37-44 μm) y distintos caudales de nitrógeno (100, 200 ml/min) con el fin de analizar limi-

taciones a las transferencias de calor y materia intrapartícula y en película externa, respectivamente. En base a estos ensayos preliminares, cuyos resultados se presentan y analizan en la sección **Resultados y Discusión**, las condiciones de operación utilizados para las mediciones cinéticas fueron:

- Masa de muestra: 5 mg.
- Rango de temperatura: 300-1200 K.
- Velocidad de calentamiento: 100 K/min.
- Atmósfera: N₂
- Diámetro de partícula: 37-44 mm.
- Caudal total de nitrógeno: 100 ml/min.

Todas las experiencias termogravimétricas se llevaron a cabo por triplicado.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se presenta un termograma no isotérmico en el rango de temperaturas 300-1200 K. Estos muestran la variación de la fracción másica instantánea con la temperatura; esta fracción se define como:

$$\omega = \frac{m}{m_0} \quad (I)$$

Siendo m , m_0 , las masas instantánea e inicial del sólido respectivamente.

a) **Resultados de las experiencias preliminares tendientes a obtener las condiciones de operación.**

Las experiencias preliminares llevadas a cabo para cada uno de los residuos en diferentes condiciones de operación (masa de muestra, caudal de nitrógeno, diámetro de partícula y velocidad de calentamiento), permitieron determinar si existen resistencias a las transferencias de calor y materia (Figuras 2 a 5).

Los resultados obtenidos con el fin de analizar si la velocidad de calentamiento influye sobre la pirólisis de cada uno de los residuos, en todo el rango de temperaturas de degradación térmica se presentan en la Figura 2. Los mismos se obtuvieron empleando la menor masa de muestra, 5 mg, la fracción de diámetro de partícula pequeña, 37-44 mm, un caudal de nitrógeno de 100 ml/min y velocidad de calentamiento comprendidas en el rango 10 K/min-100 K/min.

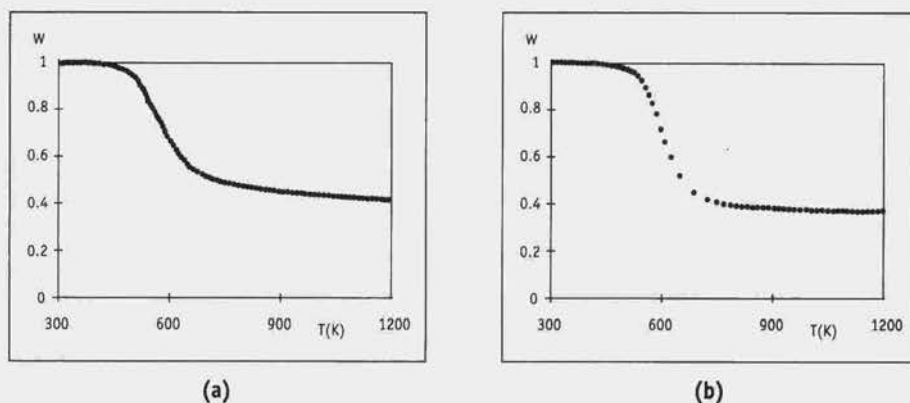


Figura 1. Termograma dinámico: Pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas.

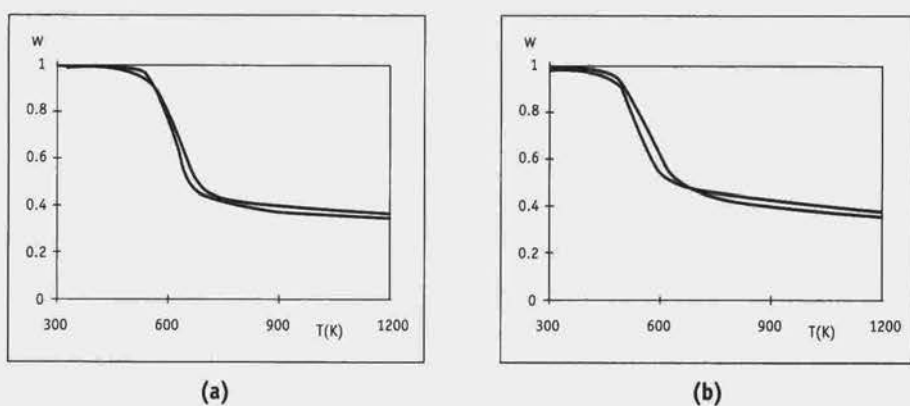


Figura 2. Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas, (diámetro de partícula $37 < dp < 44$ μ m, caudal de N_2 : 100 ml/min y masa de muestra: 5 mg).

A partir de esta figura, se encuentra que la variación de la velocidad de calentamiento no afecta las curvas de pérdida de masa obtenidas para cada residuo, indicando que no existen resistencias a la transferencia de calor.

En la Figura 3 se aprecian los resultados obtenidos variando la cantidad de masa de muestra entre 5 y 10 mg.

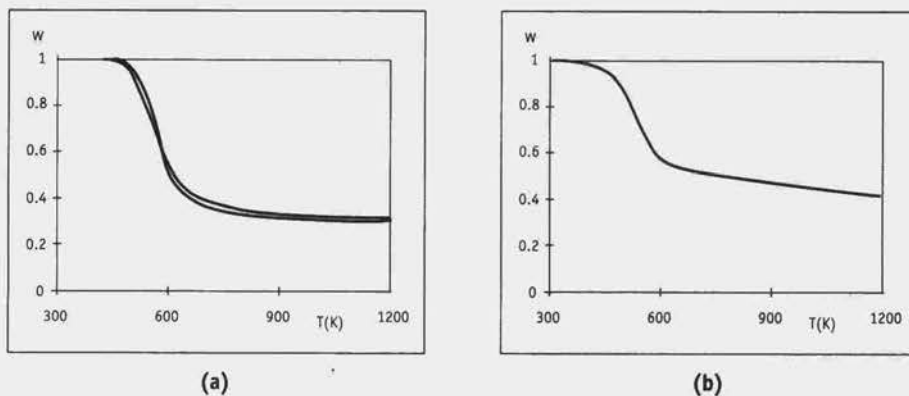


Figura 3. Efecto de la masa de muestra sobre la pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas, (diámetro de partícula $37 < dp < 44$ μ m, caudal de N_2 : 100 ml/min y velocidad de calentamiento: 10 K/min).

En ésta se puede observar que las curvas termogravimétricas no varían con la masa de muestra empleada, indicando que los efectos difusionales a través de la capa de residuo sobre el portamuestra son despreciables.

En la Figura 4 se aprecia que la modificación del caudal de gas en el rango comprendido entre 100 y 200 ml/min no afecta los termogramas, indicando que las resistencias a la transferencias de calor y de materia en película externa son despreciables.

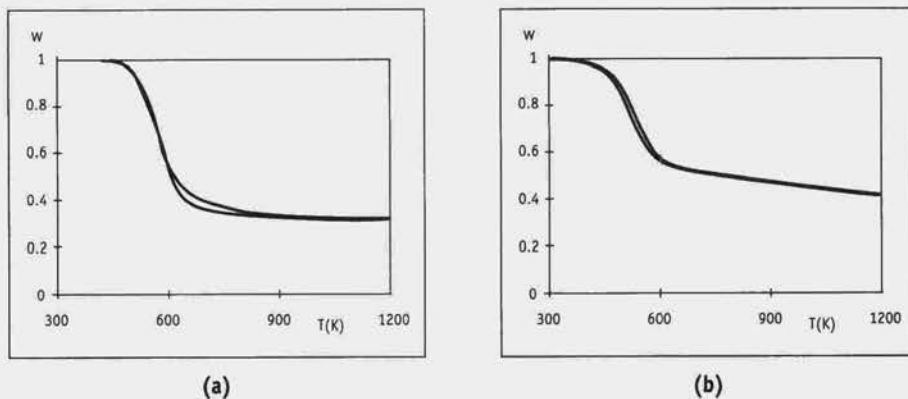


Figura 4. Efecto del caudal de gas sobre la pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas, (diámetro de partícula $37 < dp < 44$ μ m, velocidad de calentamiento: 10 K/min y masa de muestra: 5 mg).

Los resultados correspondientes a la pirólisis de cada uno de los residuos empleando muestras con diferente diámetro de partícula (dp : 37-44 μ m y dp : 1200-1400 μ m) se presentan en la Figura 5. A partir de las mismas se aprecia que la variación del diámetro de partícula no afecta las curvas de pérdida de masa obtenidas en todo el rango de temperaturas; por lo tanto, las resistencias a la transferencia de calor y materia intrapartícula son despreciables.

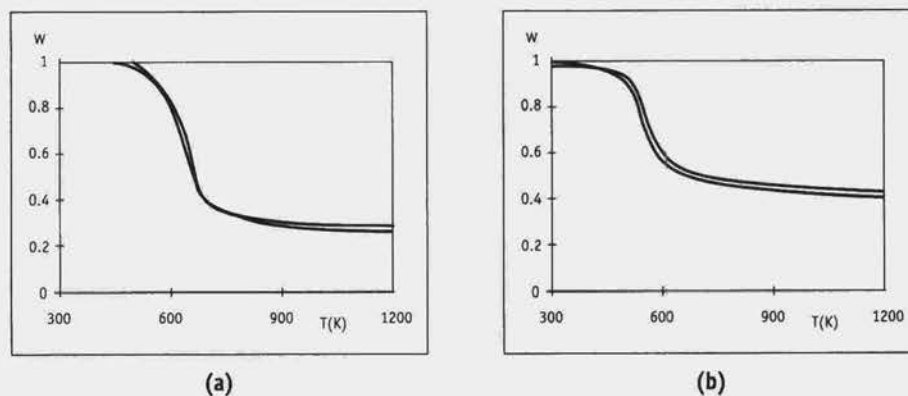


Figura 5. Efecto del diámetro de partícula sobre la pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas, (velocidad de calentamiento: 10 K/min, caudal de N_2 : 100 ml/min y masa de muestra: 5 mg)

b) Verificación del régimen de control

Se verificó que en estas condiciones de operación se estuviese trabajando en control cinético puro. Se evaluó si la transferencia de calor interna y externa influye sobre la ci-

nética de pirólisis al estimar grupos adimensionales característicos (Pi y Pe) que consideren la importancia relativa de la transferencia de calor y la cinética intrínseca del proceso (Pyle y Zaror (1984); Di Blasi (1996)). El número de pirólisis interna, Pi, indica la importancia relativa de la transferencia de calor por conducción en el interior del sólido reactivo y la velocidad intrínseca de la reacción, éste se define como:

$$Pi = \frac{k_t}{\rho_a C r_p \left(\frac{dX}{dt} \right)} \quad (II)$$

k_T y ρ_a son la conductividad térmica y la densidad aparente del sólido respectivamente; C , la capacidad calorífica; r_p , el radio de partícula y $\frac{dX}{dt}$, la velocidad de reacción.

Para valores de $Pi \gg 1$, la pirólisis ocurre lentamente en comparación con la transferencia interna de calor y está controlada por la cinética de reacción. En cambio, para $Pi \ll 1$, la velocidad de reacción es rápida y la transferencia de calor controla el proceso.

El número de Biot, Bi, tiene en cuenta la importancia relativa de las transferencias de calor externa e interna.

$$Bi = \frac{h r_p}{k_t} \quad (III)$$

h es el coeficiente de transferencia de calor convectivo. Para valores muy grandes del número de Biot ($Bi \gg 1$), la transferencia de calor interna es lenta comparada con la transferencia externa de calor y los gradientes intraparticulares de temperatura son significativos. En contraposición, para números de Biot pequeños ($Bi \ll 1$), la transferencia de calor interna es rápida y la temperatura en el interior del sólido es uniforme. En condiciones tales que $Bi \ll 1$, tenemos que considerar un segundo número de pirólisis, el número de pirólisis externa, Pe, que considera la importancia relativa de la transferencia externa de calor al sólido con respecto a la cinética intrínseca de pirólisis. Este número se obtiene como producto del número de pirólisis interna y el número de Biot:

$$Pe = Pi \cdot Bi = \frac{h}{\rho_a C r_p \left(\frac{dX}{dt} \right)} \quad (IV)$$

Grandes valores de Pe corresponden a control cinético "puro", mientras que si éstos son pequeños indican control por transferencia de calor externa.

Se pueden distinguir tres regímenes diferentes en el proceso de pirólisis dependiendo de los valores que tomen estos tres números adimensionales, Pi, Bi y Pe:

- Bi >> 1 y Pi << 1, la transferencia interna de calor controla el proceso
- Bi << 1 y Pe << 1, la velocidad global del proceso está controlada por la transferencia externa de calor
- Bi << 1 y Pe >> 1, se tiene control cinético puro

Se calculó el número de pirólisis interna, Pi y externa, Pe para la degradación de cada residuo. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Los valores de Pi son considerablemente mayores que 1 (Pi >> 1). Estos indican que la transferencia de calor interna no incide sobre la pirólisis. Entonces, se calculó el número de Biot (Bi : $1.3 \cdot 10^{-3} \ll 1$) y los números de pirólisis externa, Pe cuyos valores obtenidos son mayores a 1 (Pe >> 1) y, en consecuencia, se verifica que las mediciones cinéticas se realizaron en régimen de control químico puro.

Tabla 1. Números de pirólisis interna, Pi y de pirólisis externa, Pe, calculados para ambos residuos

| RESIDUO | PI | PE |
|-----------------------|--------|-----|
| Cáscaras de Avellanas | 142546 | 185 |
| Cáscaras de Castañas | 306708 | 399 |

c) Modelado cinético

Se aplicaron modelos de diferente complejidad con el fin de representar la red de reacciones que caracterizan a la pirólisis de biomasa, los que se pueden agrupar en:

- Modelos de reacción única
- Modelo de infinitas reacciones independientes

- Modelos de reacción única

Estos modelos expresan la velocidad de pirólisis mediante la siguiente ecuación:

$$-\left(\frac{dX}{dt}\right) = k (w-w_{\infty})^n \quad (V)$$

w: m/m₀, fracción másica instantánea

w_∞: m_∞/m₀, fracción másica residual; m_∞, masa a tiempo ∞

k: constante de velocidad específica

n: orden de reacción

Se considera la relación entre la constante de velocidad específica y la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp (-E_a / RT) \quad (VI)$$

k_0 , el factor preexponencial

E_a , la energía de activación

R , la constante universal de los gases

T , la temperatura absoluta.

i) Modelos que consideran los parámetros cinéticos constantes durante el transcurso de la pirólisis:

Se realizaron las siguientes consideraciones:

Modelo MRUI. Supone $n = 1$ y $w_\infty = 0$. Se estimaron k_0 y E_a como parámetros de ajuste.

Modelo MRUII. Supone $n = 1$ y considera que w_∞ es el valor de la fracción másica instantánea a $T = 1200$ K ya que a $T \geq 1200$ K la fracción másica no varía. Se estimaron k_0 y E_a como parámetros de ajuste.

Modelo MRUIII. Supone $n = 1$. Se estimaron k_0 , E_a , n y w_∞ como parámetros de ajuste.

Modelo MRUIV. Se consideró w_∞ como en el modelo II. Se estimaron k_0 , E_a y n como parámetros de ajuste.

ii) Modelos de desactivación:

Estos son similares a los aplicados en el área de las reacciones heterogéneas fluido-sólido catalítico. Consideran la pirólisis como una descomposición de primer orden respecto del sólido, $n = 1$ en la ecuación (V). Balci et al. (1993) encontraron, a partir de datos experimentales propios, que hasta un nivel de conversión de aproximadamente 0.1, se cumplía la ecuación de Arrhenius. Sin embargo, para conversiones mayores, el aumento en la constante de la velocidad de reacción con la temperatura resultaba menor que el predicho por esta ecuación. Esta variación de la constante de la velocidad de reacción se atribuyó a la disminución de la reactividad del sólido, la cual se halla relacionada con su actividad. A medida que la pirólisis progresa, ocurren cambios físicos y químicos en el sólido reactivo. La descomposición de los diferentes constituyentes se produce a diferentes temperaturas; en consecuencia, la composición de la parte reactiva del sólido cambia con el aumento de la conversión. Además, la superficie activa para la descomposición térmica también sufre cambios debido al consumo del sólido y a variaciones en su estructura porosa. Todos estos cambios ocasionan la desactivación del sólido con el transcurso de la pirólisis, que afecta el valor de la constante de velocidad de reacción. Con el fin de considerar la influencia de la desactivación del sólido sobre la constante de velocidad específica, se propuso la siguiente expresión:

$$k_{ap} = \alpha [k_0 \exp (- E_a /RT)] \quad (VII)$$

donde k_{ap} es la constante de velocidad específica aparente y α la actividad del sólido. Esta última decrece con la conversión; es decir, toma valor 1 a nivel de conversión nulo y cero cuando la conversión es máxima.

Balci et al. (1993) postularon varios modelos basados en la desactivación del sólido, considerando diferentes relaciones entre la variación de la actividad del sólido con la conversión; a continuación se detallan dos de ellos, los cuales fueron aplicados en este trabajo.

Modelo MRUDI, supone que el factor preexponencial disminuye con la conversión del sólido, mientras que la energía de activación permanece constante durante el transcurso de la pirólisis. La expresión de la constante de velocidad de reacción aparente resulta:

$$k_{ap} = k_{0i} (1 - Z^{\gamma+1}) \exp [-E_a /RT] \quad (VIII)$$

Z, la conversión normalizada se define como:

$$Z = \frac{X}{X_{m\acute{a}x}} = \frac{(1 - w)}{(1 - w_{\infty})} \quad (IX)$$

X, la conversión instantánea y $X_{m\acute{a}x}$, la máxima conversión alcanzada a la temperatura final de pirólisis. En la ecuación (VIII) se modificó la notación k_0 por k_{0i} para indicar que el factor preexponencial corresponde a las condiciones iniciales ($Z = 0$). Los parámetros de ajuste son: k_{0i} , E_a , y γ .

Modelo MRUDII, predice un aumento de la energía de activación con la temperatura de pirólisis y la conversión del sólido a través de una relación tipo ley de la potencia. La constante de velocidad de reacción aparente está dada por:

$$k_{ap} = k_0 \exp [-E_{ai} (1 + \delta TZ^{\gamma+1})/RT] \quad (X)$$

δ es la constante de velocidad específica de desactivación. Los parámetros de ajuste son: k_0 , E_{ai} , δ y γ .

En la Figura 6 se aprecia como este modelo ajusta los datos experimentales para ambos residuos.

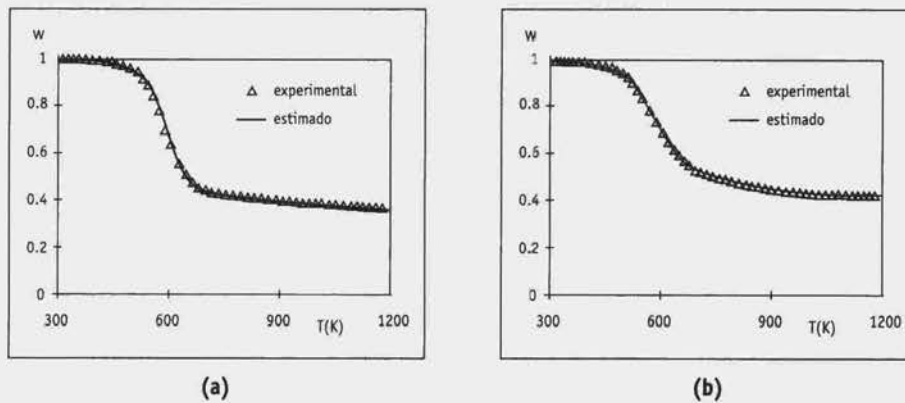


Figura 6. Ajuste mediante el modelo de desactivación MRUDII de los datos experimentales de pirólisis de cáscaras de (a) avellanas y (b) castañas.

• Modelo de infinitas reacciones independientes

Este modelo ha sido aplicado a datos experimentales obtenidos para la pirólisis de carbón de diferente rango. En este trabajo se consideró su aplicación para caracterizar la cinética de pirólisis de los residuos agroindustriales empleados, teniendo en cuenta la analogía existente entre la biomasa vegetal y el carbón, especialmente con aquellos de menor rango.

Este tipo de modelo representa al proceso de pirólisis como un conjunto de reacciones de primer orden irreversibles e independientes. El proceso global se considera como una descomposición de primer orden y la velocidad de reacción se expresa en términos de la evolución de volátiles. Para cada una de las reacciones se considera un mismo factor preexponencial y diferentes energías de activación para cada una de ellas, distribuidas según una función de distribución normal (DNEA) (Anthony y Howard (1976)).

El modelo se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^\infty \exp\left[-k_0 \int_0^t \exp(-E_a/RT) dt\right] f(E_a) dE_a \quad (\text{XI})$$

V : $1-w$, representa los volátiles liberados a tiempo t y V^* : $1 - w_\infty$, los volátiles totales presentes en el residuo, o volátiles potenciales. Es decir que $V \rightarrow V^*$ cuando $t \rightarrow \infty$

$$f(E_a) = (\sigma^2 2\pi)^{-1/2} \exp[-(E_a - E_{am})^2 / 2\sigma^2] \quad (\text{XII})$$

E_{am} es la energía de activación media y σ su desviación estándar

Se realizó el ajuste de los datos experimentales w vs T a las curvas de todos los modelos aplicados. Los parámetros característicos de cada uno de los modelos se estimaron mediante regresión no lineal. Se minimizó la función objetivo (FO):

$$FO = \sum_{i=1}^N (w_{\text{exp}_i} - w_{\text{cal}_i})^2 \quad (\text{XIII})$$

N es el número de datos experimentales; w_{exp} y w_{cal} se refieren a las fracciones máxicas instantáneas experimental y calculada, respectivamente. Con el fin de comparar la bondad del ajuste de los distintos modelos, los que no siempre permiten describir los datos experimentales en el mismo rango de temperaturas, se calculó el coeficiente de variación (CV):

$$CV = 100 \left[\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (w_{\text{exp}_i} - w_{\text{cal}_i})^2}{N - P}} / \overline{w_{\text{exp}}} \right] \quad (\text{XIV})$$

Tabla 2. Estimación de parámetros de los modelos para cáscaras de avellanas

| MODELOS | RANGO DE TEMPERATURAS (K) | PARÁMETROS ESTIMADOS | S% | CV% |
|---------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| MRUI | 300-710 | $k_0 = 1010 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 37,8 \text{ kJ/mol}$ | 1,40 | 1,50 |
| MRUII | 300-710 | $k_0 = 4,6 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 52,5 \text{ kJ/mol}$ | 0,71 | 0,74 |
| MRUIII | 300-710 | $k_0 = 4,9 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 60 \text{ kJ/mol}$ $\omega_{\infty} = 0,42$ | 0,36 | 0,38 |
| MRUIV | 300-710 | $k_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 58 \text{ kJ/mol}$ $\omega_{\infty} = 0,79$ | 0,33 | 0,35 |
| MRUDI | 300-1130 | $k_{0i} = 1 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 44,6 \text{ kJ/mol}$ $\gamma = 1,8$ | 2,0 | 2,6 |
| MRUDII | 300-1130 | $k_0 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ $E_{a1} = 61,0 \text{ kJ/mol}$ $\delta = 0,00098 \text{ K}^{-1}$ $\gamma = 11$ | 0,37 | 0,44 |
| MRIDN | 300-710 | $k_0 = 3 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ $E_{am} = 64 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 7,2$ | 1,1 | 1,5 |

\bar{W}_{exp} es el valor promedio de los datos experimentales obtenidos por triplicado.

En las Tablas 2 y 3 se presentan los valores estimados de los parámetros característicos de cada modelo, el rango de temperaturas para el cual el ajuste es satisfactorio y los valores de desviación estándar (s) y coeficiente de variación obtenidos en cada caso (CV) para las cáscaras de avellanas y castañas respectivamente.

Tabla 3. Estimación de parámetros de los modelos para cáscaras de castañas

| MODELOS | RANGO DE TEMPERATURAS (K) | PARÁMETROS ESTIMADOS | S% | CV% |
|---------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| MRUI | 300-710 | $k_0 = 100 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 27,2 \text{ kJ/mol}$ | 2,70 | 3,00 |
| MRUII | 300-710 | $k_0 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 35,0 \text{ kJ/mol}$ | 1,77 | 2,00 |
| MRUIII | 300-710 | $k_0 = 3,4 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 47,2 \text{ kJ/mol}$ $\omega_\infty = 0,51$ | 0,51 | 0,57 |
| MRUIV | 300-710 | $k_0 = 4,3 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 47,8 \text{ kJ/mol}$ $n = 1,04$ | 0,50 | 0,58 |
| MRUDI | 300-1130 | $k_{0i} = 2 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$ $E_a = 35,4 \text{ kJ/mol}$ $\gamma = 1,7$ | 2,3 | 3,2 |
| MRUDII | 300-1130 | $k_0 = 2,6 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_{ai} = 47,0 \text{ kJ/mol}$ $\delta = 0,00096 \text{ K}^{-1}$ $\gamma = 4$ | 0,48 | 0,68 |
| MRIDN | 300-710 | $k_0 = 2,8 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ $E_{am} = 50,6 \text{ kJ/mol}$ $\sigma = 7,9$ | 2,3 | 3,0 |

Conclusiones

El análisis de los resultados de los distintos modelos aplicados refleja la complejidad involucrada para describir la cinética de pirólisis de estos residuos en todo el rango de degradación térmica.

Los modelos (MRUI a MRUIV y MRIDN) sólo permiten representar la pirólisis de los residuos en un rango restringidos de temperatura 300-700 K. Entre los modelos de reacción única que consideran los parámetros cinéticos y la fracción másica residual constantes (MRUI-IV), sólo los modelos de tres parámetros, MRUIII y MRUIV, representan los datos experimentales en forma satisfactoria con pequeños coeficientes de variación.

El modelo MRIDN que considera infinitas reacciones independientes y una distribución normal de energías de activación no introduce mejoras en la calidad ni extiende el rango de temperaturas del ajuste respecto a los modelos de reacción única más sencillos (MRUI-IV). Esto puede atribuirse a algunas de las suposiciones involucradas, normalidad de la función de distribución de energías de activación y/o considerar el mismo factor pre-exponencial para las infinitas reacciones (Miura (1995)).

Los modelos MRUDI y MRUDII, que tienen en cuenta la desactivación del sólido con el transcurso de la pirólisis, permiten describir satisfactoriamente la pirólisis de ambos residuos estudiados en todo el rango de temperaturas. En particular, el modelo MRUDII representa los datos experimentales con coeficientes de variación considerablemente pequeños. Cabe destacar, que los valores de los parámetros obtenidos con este modelo se hallan en el rango de los encontrados en la literatura, teniendo en cuenta la variabilidad de este tipo de residuos.

Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la Universidad de Buenos Aires por el apoyo financiero otorgado y a los compañeros del grupo de investigación PINMATE (Departamento de Industrias de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA) por su colaboración.

Referencias

- ANTHONY, D.; HOWARD, J. (1976) *AIChE Journal* 22, 625.
BALCI, S.; DOGU, T.; YUCEL, H. (1993) *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2573.
DI BLASI, C. (1996) *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 37.
MIURA, K. (1995) *Energy & Fuels* 9, 302.
PYLE, D.L.; ZAROR, C.A. (1984) *Chem. Eng. Sci.* 39, 147.