



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Investigación del efecto de los parámetros de elaboración de pellets de cuesco de palma en el proceso de pirólisis

Andres Jose Zapata Saad

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Bogotá, Colombia
2016

Investigación del efecto de los parámetros de elaboración de pellets de cuesco de palma en el proceso de pirólisis

Andres Jose Zapata Saad

Tesis de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Mecánica

Directora:
Dr.-Ing. Sonia Lucía Rincón Prat

Línea de Investigación:
Uso de biomasa como combustible sólido
Grupo de Investigación:
Biomasa y optimización térmica de procesos (BIOT)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ingeniería
Bogotá, Colombia
2016

A la gloria del gran arquitecto del universo

No importa que tan hermosa es tu teoría, no importa que tan inteligente seas. Si no encaja con la experimentación, está mal.

Richard P. Feynman

Agradecimientos

A mi familia y amigos por su incondicional apoyo económico, emocional y técnico en momentos de dificultad.

A la Dr.-Ing Sonia Rincón por su confianza, apoyo y comprensión.

Al Dr.-Ing Julio cesar Vargas por permitirme ejecutar los experimentos del Laboratorio de Ingeniería Química. Al Ing. Libardo Mendoza por las conversaciones aclaratorias. A la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá por formarme como docente.

A mis compañeros de laboratorio por su ayuda.

Resumen

Durante el proceso de extracción de aceite de palma se produce un residuo proveniente del endocarpo del fruto llamado cuesco. Una de las maneras de generar valor agregado a este residuo agroindustrial es transformarlo en combustible sólido mediante peletización. Para realizar pellets a nivel industrial es necesario primero entender cuales factores afectan el proceso de peletizado de este material a nivel de laboratorio. En el presente trabajo se evalúa el efecto los parámetros de elaboración de pellets de cuesco de palma humedad, temperatura y tamaño de grano sobre la durabilidad de los pellets, presión de peletizado y comportamiento térmico. Para la elaboración de los pellets se utilizó una prensa hidráulica en la cual un émbolo de 45 mm de diámetro obliga a la biomasa a extruir por un dado con 14 agujeros de 6 mm de diámetro. Se elaboraron y evaluaron pellets variando la humedad entre 8 y 25 %, la temperatura entre 20 y 100 °C y tamaños de grano hasta 1 mm. Se encontró que todos los parámetros de elaboración tienen un efecto significativo sobre las variables de respuesta mencionadas. Los mejores pellets se elaboraron utilizando un tamaño de grano de entre 0,5 y 0,25 mm, una temperatura de 90 °C y una humedad de 11,5 %.

Palabras clave: Biomasa, palma de aceite, combustible sólido, pellets, pirólisis.

Abstract

During the extraction process of palm oil a residue from the fruit endocarp is produced called cuesco. One of the ways in which the added value of the product can be increased is by pelletizing it. In order to make pellet at an industrial level it is first necessary to understand which factors affect the process at a laboratory scale. In this work the effect of the manufacturing parameters moisture content, temperature and particle size on the pelleting pressure, durability and thermic behavior are evaluated. To make the pellets an hidraulic press with a ram of 45 mm in diameter is used to force the biomas into a die with 14 holes with a diameter of 6 mm. Pellets were made and evaluated by using parameters in the following ranges moisture content from 8 to 25 %, temperature from 20 to 100 °and particle sizes up to 1 mm. It was concluded that all the parameters had a significant influence on the response variables and their relation was shown.

Keywords: Biomass, oil palm, solid fuel, pellets, pyrolysis.

Contenido

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Lista de símbolos	xii
1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	4
3. Proceso de peletizado	8
3.1. Aglomeración de material particulado	8
3.1.1. Principales mecanismos de aglomeración	8
3.1.2. Aglomeración industrial	12
3.2. Parámetros de elaboración de pellets	13
3.2.1. Humedad del material	13
3.2.2. Temperatura del material	14
3.2.3. Tamaño de grano	15
3.2.4. Geometría del dado	15
3.2.5. Presión de peletizado	16
3.3. Normatividad de pellets	19
3.4. Parámetros comunes de evaluación de pellets	20
3.4.1. Durabilidad	20
3.4.2. Densidad a granel	21
3.4.3. Comportamiento térmico	21
4. Metodología	26
4.1. Preparación y caracterización de la materia prima	26
4.1.1. Taxonomía de la palma de aceite utilizada en el presente trabajo	26
4.1.2. Molienda del cuesco de palma	26
4.1.3. Determinación de la humedad del cuesco de palma particulado	26
4.1.4. Densidad a granel del cuesco de palma sin peletizar	27
4.1.5. Determinación del contenido de cenizas del cuesco de palma sin tratar	28
4.2. Máquina peletizadora	28

4.3.	Protocolo de producción de pellets	30
4.3.1.	Ajuste de la humedad de la materia prima	31
4.3.2.	Determinación de la pérdida de humedad del cuesco molido durante el proceso de precalentamiento	32
4.3.3.	Determinación de la temperatura de la muestra posterior al proceso de calentamiento	33
4.4.	Caracterización de los pellets producidos	34
4.4.1.	Durabilidad	34
4.4.2.	Humedad de los pellets	38
4.4.3.	Densidad a granel	38
4.4.4.	Comportamiento térmico	39
5.	Resultados	43
5.1.	Experimentos preliminares	43
5.1.1.	Exploración inicial	43
5.1.2.	Determinación del rango de variación de los parámetros	49
5.2.	Experimento principal	52
5.2.1.	Evaluación mecánica	53
5.2.2.	Comportamiento térmico	63
6.	Conclusiones y recomendaciones	72
6.1.	Conclusiones	72
6.2.	Recomendaciones	73
A.	Anexo A	75
	Bibliografía	78

Lista de símbolos

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Agua	g	Ecuación 4-5
D_{ar}	Densidad a granel en base húmeda	kg/m ³	EN-15103
DU	Durabilidad	%	Ecuación 4-10
G	Tamaño de grano	mm	
m	masa	g	Definición física
M_{ad}	Humedad en base húmeda	%	EN-14773-3
P	Presión de pelletizado	MPa	Definición física
t	Tiempo	s	Ecuación 4-9
T_c	Temperatura de camisa	°C	Sección 5.1.1
T_m	Temperatura de la muestra	°C	Ecuación 4-9
V	Volumen	m ³	Definición física

Subíndices

Subíndice	Término
c	camisa
i	inicial
f	final
u	unitario
m	muestra
p	pellets

1. Introducción

La palma de aceite en Colombia representa la principal fuente de extracción de aceites de cocina. Su cultivo ha tenido un crecimiento sostenido desde la década de los 60 fecha en la cual habían cultivadas en el país un estimado de 18 000 hectáreas. El cultivo de la planta cada vez va en crecimiento como se puede observar en la Figura 1-1. Para el año 2014 se calcula que habían sembradas alrededor de 450 000 hectáreas equivalentes a una producción de 1 109 708 toneladas de aceite de palma [25]. Esto coloca a la palma de aceite como una de las cosechas de mayor producción anual en Colombia y hace que sea el cuarto productor de aceite de palma del mundo según el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) [108].

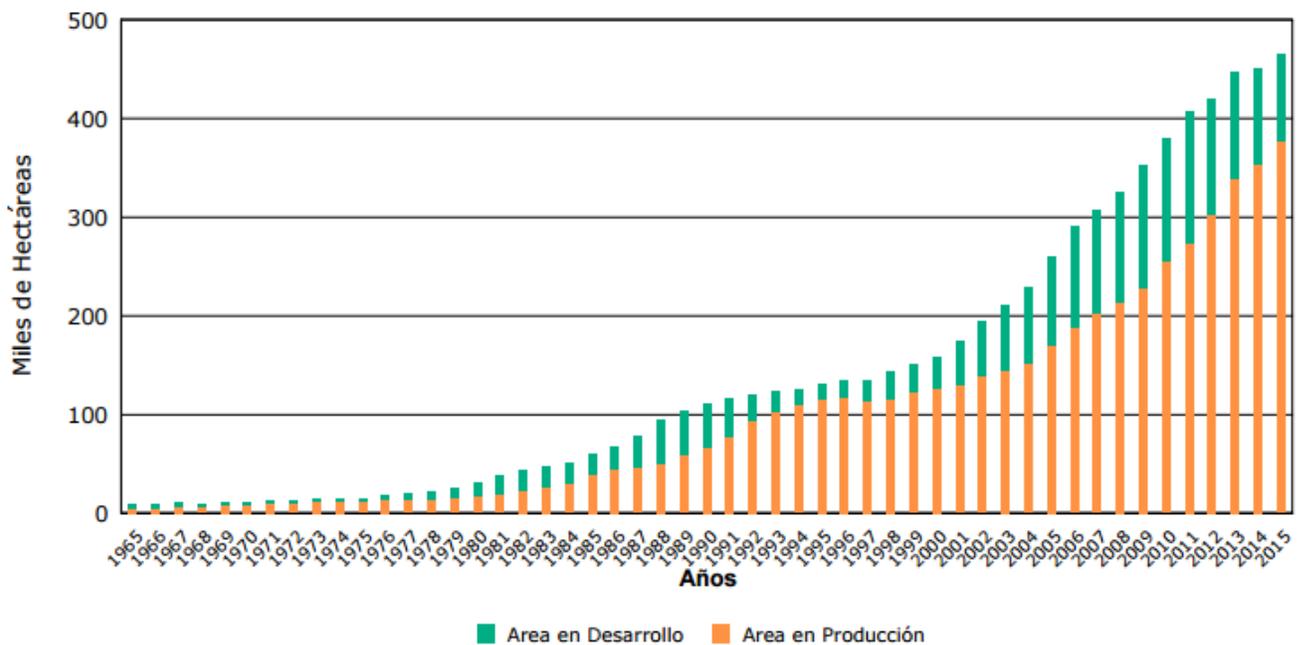


Figura 1-1. Evolución histórica del área sembrada con palma de aceite en Colombia [25].

Durante el proceso de producción del aceite de palma se generan varios residuos, que se derivan de los racimos de frutos frescos luego de la extracción del aceite de palma, los cuales se componen de raíz (racimos de frutos vacíos; EFB), fibra y hueso [4]. Estos residuos se producen en gran abundancia, de hecho en general se producen más residuos que aceite de

palma y es de gran interés buscar usos comerciales para los mismos [29]. En la actualidad estos residuos vegetales sólidos son utilizados en aplicaciones de compostaje (producción de abono orgánico), alimento de animales y cogeneración para la obtención de vapor de proceso y electricidad [19]. Uno de los posibles usos de esta biomasa residual es como combustible sólido.

El uso de biomasa como fuente de energía posee varias ventajas para países con una fuerte economía en la agroindustria, ya que ofrece una manera rentable de utilizar los sub productos de esta industria. Una ventaja de utilizar biomasa como fuente de energía renovable es que el balance neto de emisión de CO_2 es cero si se tiene en cuenta que la biomasa de origen vegetal en su proceso de crecimiento captó la misma cantidad de CO_2 de la atmósfera que la que emite en un proceso de combustión. La biomasa para su comercialización como energía renovable debe primero ser procesada. Este procesamiento, dependiendo del uso final, puede ser químico como en el caso del biodiesel o mecánico como en el caso de la densificación de residuos para su uso como combustible sólido.

Uno de los principales inconvenientes para comercializar biomasa como combustible sólido es que por lo general esta tiene una baja densidad a granel, lo cual aumenta los costos de transporte y almacenamiento, esta materia se degrada fácilmente y tiene una apariencia poco profesional. Hay un gran potencial de comercialización de biomasa residual como el cuesco de aceite de palma si se tiene en cuenta que hay ya un mercado establecido para el uso comercial de pellets de madera con una alta demanda. Esta demanda se podría suplir potencialmente con pellets de residuos agroindustriales como el cuesco de palma de aceite. Al utilizar un proceso de densificación como la pelletización en el cual mediante la acción mecánica se densifica la biomasa para formar cilindros de materia compactada, se facilita la comercialización de la biomasa como combustible sólido para su uso residencial ya que después del proceso la biomasa aumenta su densidad a granel lo cual disminuye los costos de transporte, adquiere una forma geométrica homogénea y mejora su aspecto, entre otras ventajas.

Si bien la pelletización es un proceso lejos de ser novedoso, cada material se comporta diferente al ser peletizado y antes de seleccionar un equipo industrializado de peletización es necesario utilizar aparatos de densificación a nivel de laboratorio para estudiar el efecto de las variables de proceso (geometría del dado, velocidad de compresión, temperatura y presión), el efecto de las variables del material (contenido de humedad, tamaño y tipo de partículas, características químicas y mecánicas) y el efecto de aditivos (aglomerantes o lubricantes).

El objetivo principal de este trabajo es realizar una serie de experimentos a escala de laboratorio para identificar los parámetros de elaboración de pellets de cuesco de palma de aceite con mayor influencia sobre su calidad mecánica y comportamiento térmico con potencial

influencia sobre su comercialización como combustible sólido. Para lograr esto es necesario identificar los parámetros con mayor influencia en la elaboración de pellets de cuesco de palma de aceite, determinar los rangos de estos parámetros con los cuales es factible elaborar pellets con los equipos disponibles, determinar si es necesario el uso de aglomerantes para lograr elaborar pellets, diseñar y llevar a cabo un plan experimental de fabricación de pellets de cuesco de palma que incluya la variación de los parámetros de elaboración y la medición de variables de respuesta para caracterizar el comportamiento mecánico de los mimos, y por último evaluar si estos parámetros tienen una influencia significativa sobre el comportamiento térmico de los pellets.

2. Planteamiento del problema

Los principales productos de la agroindustria de la palma son el aceite y la almendra (del cual se produce el aceite de palmiste), los cuales representan un 21 y 5 % respectivamente del peso de racimos de fruta fresca (RFF) que se procesan en una planta extractora [29]. La biomasa residual generada en el proceso de extracción representa el 41 % en peso de RFF [29], casi el doble de la producción de aceite, por lo que se produce una cantidad de biomasa como subproducto del proceso considerablemente grande. Es entonces de gran interés buscar maneras de utilizar estos residuos ya sea realizando procesos para agregar valor al producto y aumentar la rentabilidad del proceso global, o generando energía para ser utilizada dentro de la misma planta para reducir sus costos de operación.

En la comunidad científica relacionada con energías renovables, se entiende por pellet un combustible de origen orgánico hecho por la compresión mecánica de biomasa [52]. La transformación de biomasa en pellets trae varias ventajas [23, 47], como por ejemplo:

- Almacenamiento eficiente de la biomasa.
- Homogenización de la materia prima.
- Menor contenido de humedad con respecto a la humedad inicial de la biomasa sin tratar. Con las ventajas que esto trae, como por ejemplo el aumento del tiempo de vida de la biomasa.
- Posibilidad de aplicación en equipos de conversión modernos, por ejemplo, tecnología de cama compacta, spray o lecho fluidizado.
- Flexibilidad de acomodación de una variedad de materias primas.
- Facilidad de transporte y manipulación, lo cual favorece la posible comercialización de pellets.
- Posibilidad de optimizar las propiedades de conversión de la biomasa tales como incremento en la temperatura de fundición de la ceniza utilizando aditivos.
- Reducción de finos. Lo que reduce el riesgo durante el transporte.
- Mejora de la apariencia del combustible (valor agregado).

La disponibilidad de material sin tratar, precios competitivos y políticas energéticas diversificadas favorecen el desarrollo de la industria de los pellets. En 2006 la producción de pellets de biomasa en Europa fue de alrededor de 4 500 000 toneladas con Suecia, Australia y Alemania como principales productores [75]. Países como Italia, Bélgica y Francia han seguido esa tendencia. La Unión Europea sigue siendo el principal mercado de pellets y seguirá siéndolo por varios años [16]. Entre 2008 y 2010 la producción de pellets de madera incrementó en la Unión Europea un 20,5 % alcanzando 9,2 millones de toneladas como se puede ver en la Figura 2-1 en el 2010, en el mismo periodo el consumo aumentó 43,5 % hasta alcanzar 11,4 millones de toneladas que es igual al 85 % del consumo global de pellets de madera. Esto significa que hay ya un mercado establecido para el uso comercial de pellets de madera con una alta demanda. Esta demanda se podría suplir potencialmente con pellets de residuos agroindustriales como el cuesco de palma de aceite.

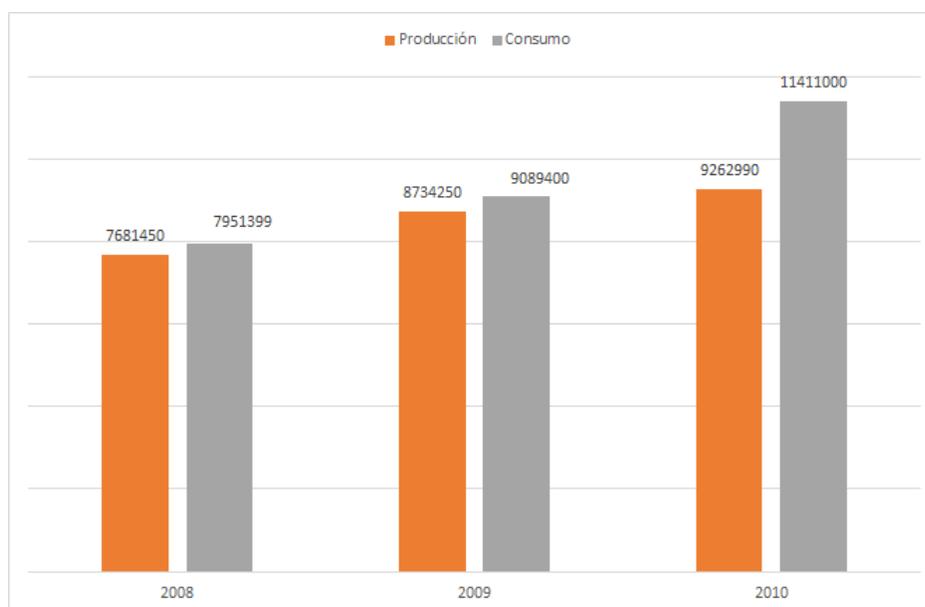


Figura 2-1. Producción y consumo de pellets de madera en la Unión Europea [16].

Si bien es de interés realizar pellets de residuos agroindustriales como el cuesco de palma de aceite antes de seleccionar o diseñar una máquina comercial de pelletización se deben llevar a cabo experimentos de laboratorio para responder la pregunta fundamental de si un material dado puede ser efectivamente compactado [47] y con este fin se deben conocer el comportamiento mecánico del material y las condiciones de proceso. Se pueden utilizar aparatos de densificación a nivel de laboratorio para estudiar el efecto de las variables de proceso (geometría del dado, velocidad de compresión, temperatura y presión), el efecto de las variables del material (contenido de humedad, tamaño y tipo de partículas, características químicas y mecánicas) y el efecto de aditivos (aglomerantes o lubricantes). Después de estudiar el comportamiento mecánico de los pellets surge la pregunta de si al cambiar los parámetros

de elaboración se cambia también de manera significativa el comportamiento térmico. Es posible que al realizar pellets con un buen desempeño mecánico el desempeño térmico disminuya, aumente o no cambie, para esto es necesario además de evaluar el comportamiento mecánico también evaluar el comportamiento térmico de los pellets.

Para decidir un método de evaluación térmica primero se debe partir del entendimiento de los posibles usos de la biomasa residual. Se puede aprovechar la biomasa para convertirla a formas de energía más valiosas principalmente por medio de 3 rutas: térmica, biológica o física [7]. La elección del proceso de transformación más adecuado para un caso determinado depende de la composición química del tipo específico de biomasa disponible, como también del uso que se le piensa dar al producto generado por el proceso utilizado. Dentro de las alternativas para transformar la biomasa, los procesos biológicos y químicos en la actualidad están mejor adaptados a utilizar la celulosa y hemicelulosa de la biomasa, por lo que un alto contenido de lignina presenta un inconveniente al utilizar estos procesos [60]. En la Tabla **2-1** se muestra un estimado de los porcentajes en peso del contenido de lignina en los principales residuos de la palma de aceite, en ella se puede ver que el cuesco de palma tiene un contenido de lignina de alrededor del 50 %, una cantidad significativamente alta con respecto a los demás residuos, esto hace que sea preferible tratar esta biomasa mediante procesos térmicos para los cuales el contenido de lignina no es un problema. En general se prefiere que la biomasa tenga un contenido de humedad menor al 50 % si se quiere convertir por vía térmica, ya que un alto contenido de humedad significa una pérdida de eficiencia en el proceso [60], el cuesco de palma de aceite sale del proceso agroindustrial con una humedad cercana a 11,2 % [35], por lo que desde el punto de vista de humedad también sería una buena opción realizar un proceso de conversión térmica. Dentro de las opciones de conversión térmica de la biomasa, el proceso de pirólisis ocurre también en las primeras etapas de los otros dos métodos comunes de conversión térmica de biomasa (combustión y gasificación), por lo que la información obtenida del comportamiento en la pirólisis arroja información relevante para futuros estudios en las otras alternativas [112, 80, 83, 18]. Razones por las cuales se eligió utilizar la pirólisis en este proyecto como método de evaluación térmica.

Debido al limitado conocimiento actual sobre el efecto de los parámetros de elaboración de pellets de cuesco de palma sobre la presión de peletizado, durabilidad y comportamiento térmico, es de interés realizar un proyecto cuyo fin sea expandir el conocimiento actual sobre este tema.

Componentes	Biomasa		
	Cuesco	Tusa	Fibra
Lignina (%)	49,58	10,23	21,79
Celulosa (%)	30,28	44,97	33,21
Hemicelulosa (%)	12,72	19,92	16,58
Extractivos (%)	7,13	19,32	19,34
*PCS (MJ/kg)	21,44	8,16	12,01

Tabla 2-1. Principales componentes del cuesco, tusa y fibra. *Poder calorífico superior.[30]

3. Proceso de peletizado

Se forman pellets al someter material molido a altas presiones de tal manera que las partículas son forzadas a aglomerarse formando pequeños cilindros [58]. En el presente capítulo se hace una descripción de los aspectos más importantes a tener en cuenta para la producción y evaluación de pellets para uso como combustible sólido.

3.1. Aglomeración de material particulado

La aglomeración es un mecanismo de agrandamiento de tamaño en el que se forman entidades más grandes a partir de sólidos particulados al adherir partículas por la acción de fuerzas de corto alcance entre ellas o a través de aglomerantes. Estos últimos son sustancias que se adhieren química o físicamente a las superficies sólidas y forman un puente entre partículas [78]. Esta definición de crecimiento de tamaño por aglomeración diferencia claramente este mecanismo de otros parecidos como la cristalización en la cual un cuerpo sólido crece formando un arreglo regular y repetido.

3.1.1. Principales mecanismos de aglomeración

Los principales mecanismos de unión en la aglomeración se han categorizado según Rumpf [82] en 5 grupos principales : Puentes sólidos, Fuerzas de adhesión y cohesión, Tensión superficial y presión capilar, Fuerzas de atracción entre sólidos, Traba mecánica y aglomerantes [78]. En la Figura 3-1 se presentan los mecanismos de manera esquemática. A continuación se describen de manera detallada los principales mecanismos y sus submecanismos.

Mecanismos por puentes sólidos

Sinterización: Si la temperatura en un sistema disperso sube por encima de aproximadamente dos tercios de la temperatura de fusión de los sólidos, ocurre una difusión de átomos o moléculas de una partícula a otra en los puntos de contacto. La velocidad de difusión depende de la temperatura, tamaño del área de contacto y presión de contacto,

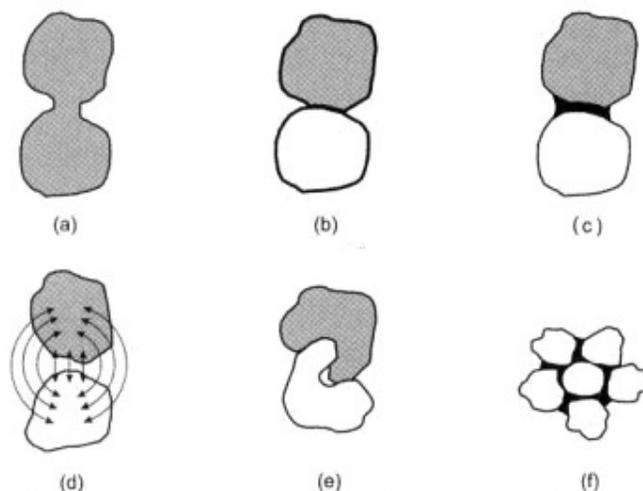


Figura 3-1. Representación gráfica de los principales mecanismos de aglomeración [78]. a) Puentes sólidos, b) Fuerzas de adhesión y cohesión, c) Tensión superficial y presión capilar, d) Fuerzas de atracción entre sólidos, e) Enlaces mecánicos, f) Matriz de aglomerante.

e incrementa al aumentar las mismas. El calor puede ser introducido al sistema por una fuente externa o creado durante la aglomeración debido a la fricción.

Fusión parcial: En el punto de contacto entre partículas picos de rugosidad pueden derretirse debido al calor causado por la fricción o presión. En tales casos, se desarrollan puentes líquidos que solidifican rápidamente ya que la misma partícula actúa como sumidero de calor.

Reacción química: La formación de puentes sólidos por reacciones químicas o el endurecimiento de aglomerantes depende solo de los materiales participantes, su reactividad, y su tendencia a endurecer. Temperaturas o presiones elevadas pueden ayudar a la reacción y resultar en puentes de estructura potencialmente más fuertes. Estos mecanismos son a menudo activados por la humedad.

Recristalización: Fluctuaciones en la temperatura pueden resultar en recristalización y en la formación de puentes. La recristalización inducida por la temperatura de algunas sustancias puede extenderse a los puntos de contacto interfaciales causando que partículas crezcan juntas. Sales o mezclas de sales que contengan humedad libre pueden apelmazarse al ser expuestas a temperaturas variantes, aún si la cantidad de humedad es muy baja. Esto se debe a menudo a que más sal se disuelve a temperaturas elevadas que se recristaliza si la temperatura baja formando puentes de cristal entre partículas sólidas. El método más común de formar puentes sólidos por recristalización de sustancias disueltas o deposición de partículas suspendidas es evaporar el líquido. La resistencia

de puentes de cristales depende no solo en la cantidad de material recristalizado sino también de la velocidad de cristalización. A tasas de cristalización mayores se forma una estructura de puente más fina lo cual resulta en una resistencia mayor. Partículas coloidales forman puentes sólidos si el líquido entre las partículas macroscópicas de un sistema disperso consiste en una suspensión coloidal. Durante el secado las partículas coloidales se concentran en puentes líquidos cada vez menores y la presión causada por la tensión superficial del líquido compacta las partículas coloidales. Después de la completa evaporación del líquido, permanecen puentes sólidos compuestos de partículas coloidales. La adhesión en el puente se debe principalmente a las fuerzas moleculares que pueden ser aumentadas por efectos eléctricos y magnéticos.

Mecanismos por fuerzas de adhesión y cohesión

Es de interés recordar que la adhesión es la fuerza de atracción que mantiene unidas moléculas de distinta especie química, mientras que la cohesión es la fuerza de atracción que mantiene unidas las moléculas de un cuerpo. Dicho de otras palabras, las fuerzas de adhesión unen superficies de distintas sustancias, mientras que las fuerzas de cohesión actúan dentro de la misma sustancia.

Aglomerantes viscosos: Si se utilizan aglomerantes altamente viscosos tales como bitumen, miel, brea o alquitrán, se pueden explotar al máximo las fuerzas de adhesión y cohesión en la interfaz sólido-aglomerante.

Capas de adsorción: La mayoría de sólidos finamente divididos atrae fácilmente átomos libres o moléculas de la atmósfera circundante formando capas de adsorción. Las capas finas de adsorción formadas no son móviles. Sin embargo, pueden tocar y penetrar las unas a las otras. Se puede asumir que fuerzas moleculares pueden ser transmitidas completamente si la capa de adsorción es menor a 3 nm. Tales fuerzas son lo suficientemente fuertes para causar deformación de partículas sólidas en los puntos de contacto incrementando la superficie de contacto y por lo tanto fortaleciendo el enlace entre compañeros. La aplicación de fuerzas externas y temperaturas elevadas puede incrementar el área de contacto y fortalecer aun más el enlace.

Mecanismos por tensión superficial y presión capilar

Puentes líquidos: Uno de los mecanismos de aglomeración húmeda son los puentes líquidos en los puntos de coordinación entre partículas que forman el aglomerado. Los puentes líquidos pueden desarrollarse de agua libre o por condensación capilar. Estos son usualmente la precondición para la formación de puentes sólidos.

Presión capilar: Si todo el volumen poroso entre partículas de un sistema disperso está lleno con un líquido y se forman meniscos cóncavos en los extremos de los poros sobre la superficie del sistema, se genera una presión capilar negativa que une las partículas.

Mecanismos por fuerzas de atracción entre sólidos

Fuerzas de Van der Waals: Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas que ocurren naturalmente en las superficies de todos los materiales sólidos. Las moléculas, átomos o iones al interior del sólido interactúan unos con otros de tal manera que mantienen sus posiciones relativas de equilibrio. En la superficie de por ejemplo, una partícula, las fuerzas moleculares direccionadas hacia el exterior no son satisfechas y producen un campo de fuerza que interactúa con el campo de otras partículas. Entonces, las fuerzas de Van der Waals surgen debido a la polarización inducida en cada una de las partículas por la presencia de las demás.

Enlaces químicos libres: Durante la reducción de tamaño las moléculas del sólido se someten a estrés hasta que se rompen y crean nuevas superficies. En estas superficies existen valencias insatisfechas. Normalmente los radicales libres se recombinan rápidamente con átomos y moléculas de la atmósfera y se neutralizan. Sin embargo, existen condiciones donde la nueva superficie es tan grande que no se logra satisfacer las valencias disponibles con las moléculas de la vecindad. En estos casos si superficies recién creadas se acercan, las valencias pueden recombinarse entre las superficies. Esto también ocurre en la aglomeración de alta presión, en donde partículas pueden fracturarse por efecto de la presión.

Puentes de hidrógeno: Los puentes de hidrógeno se forman si un átomo de hidrógeno está unido a un átomo altamente electronegativo, como el oxígeno, y el átomo de hidrógeno interactúa con el electrón de otro átomo electro negativo.

Fuerzas eléctricas: Los sólidos iónicos poseen en su superficie un campo electrostático que se superpone con las fuerzas de Van der Waals. Cuando las superficies de dos sólidos se ponen en contacto, se generan fuerzas electrostáticas de atracción debido al potencial de contacto formando capas eléctricas dobles. La razón física de la transferencia de electrones cuando dos sólidos se ponen en contacto es la diferencia entre sus funciones de trabajo de electrones. Los electrones migran del cuerpo con la función de trabajo menor hacia el otro hasta que se llega a un equilibrio.

Fuerzas magnéticas: El mecanismo de atracción magnética es similar al de las fuerzas electrostáticas. La presencia de fuerzas magnéticas se limita a partículas ferro magnéticas.

Mecanismos por traba mecánica

Normalmente las trabas mecánicas ocurren si las partículas sólidas tienen la forma de fibras o hilos que se rotan, entrelazan y doblan con respecto a otras o enredan durante la aglomeración. A veces uniones entrelazadas de aditivos fibrosos y elongados se utilizan para reforzar aglomerados que son de otra manera muy débiles.

En la aglomeración de alta presión, otro mecanismo de traba mecánica puede ocurrir si una mezcla de materiales plásticos y rígidos se compacta. En esta situación, el componente plástico fluye en las cavidades y más generalmente envuelve la estructura exterior de las partículas más duras, produciendo un enlace estructural que asemeja el efecto de una matriz de aglomerante.

Mecanismos por aglomerantes

Los aglomerantes son componentes que se agregan antes o durante la aglomeración para aumentar la resistencia del producto aglomerado. Estos pueden afectar la resistencia directamente o después de una etapa de curado. La selección de aglomerante depende de varias consideraciones que son específicas para cada aplicación. Deben ser compatibles con los materiales a ser aglomerados y el uso propuesto del producto. Los aglomerantes se pueden dividir en orgánicos e inorgánicos y su distribución en el aglomerado puede estar en forma de película y puente o matriz. Los aditivos de tipo película o puente son normalmente fluidos que recubren partículas o son llevados a los puntos de coordinación donde forman puentes, aglomerantes comunes de este tipo incluyen almidones, bentonita, goma y lignosulfatos entre otros. El agua es el aglomerante y formador de puentes más conocido. Los aglomerantes de matriz por otro lado típicamente llenan todo el espacio entre poros y por tal razón reducen drásticamente la porosidad y área superficial accesible. El cemento, parafina, clay, almidones secos y azúcares secos son aditivos tipo matriz típicos.

3.1.2. Aglomeración industrial

En el numeral anterior se explicó cómo funciona el mecanismo de aglomeración a nivel molecular, pero no se habló de los métodos y equipos utilizados para realizar la aglomeración a un nivel industrializado. En esta sección se describen los métodos de aglomeración industrializados más comunes, específicamente con fines de densificación que son los pertinentes al trabajo de este proyecto.

Se utilizan principalmente dos métodos industriales de aglomeración de material particulado: aglomeración por granulación y aglomeración por presión [78]. En la aglomeración por granulación los aglomerados se forman al mover partículas de material libremente en presencia de aglomerante dentro de contenedores como discos, conos o tambores en los cuales se aumenta el tamaño del material particulado en un proceso muy parecido al de una bola

de nieve en una avalancha. Mientras que en la aglomeración por presión, las partículas son forzadas a tocarse mediante la aplicación de altas fuerzas al material particulado en un volumen confinado para incrementar la densidad.

Muchos sistemas de densificación de biomasa han sido adaptados de otras industrias de procesamiento altamente eficientes como la comida para animales y la farmacéutica, estas incluyen la máquina peletizadora, prensa briqueteadora, tornillo extrusor, tabletizador y aglomerador. Dentro de estas la máquina peletizadora, prensa briqueteadora y tornillo extrusor son los más comúnmente utilizados para la producción de biomasa densificada con fines energéticos. La calidad de los productos densificados de biomasa se evalúa con los estándares internacionales existentes desarrollados para los sistemas de máquina peletizadora y prensa briqueteadora; no hay estándares específicos para los demás [105].

En un proceso de aglomeración por compresión industrial típico, al comienzo las partículas se reorganizan al ser sometidas a una baja presión para formar un empaquetado firme al reducir los espacios entre ellas [58]. Las partículas mantienen la mayoría de sus propiedades originales, aunque la energía aplicada a las mismas por el proceso es disipada debido a la fricción entre partícula-partícula y partícula-paredes. Luego, ocurre una deformación elástica y plástica de las partículas, permitiendo que estas fluyan hacia los intersticios interparticulares cada vez más pequeños, de esta manera incrementando el área de contacto entre partículas lo que genera que comiencen a ser significativos los efectos de fuerzas de adhesión como por ejemplo las de Van der Waals. Algunas partículas pueden fracturarse debido al estrés al que están sometidas, lo que ocasiona que estas se enlacen unas con otras mecánicamente. Durante este proceso, las partículas pueden haber llegado a la temperatura de fusión formando fuertes puentes sólidos entre partículas una vez vuelven a la temperatura ambiente [58, 1].

3.2. Parámetros de elaboración de pellets

3.2.1. Humedad del material

El agua tiene un rol crucial en el proceso de peletizado [67]. Se ha encontrado que es el factor que en mayor medida influencia la calidad de los pellets. El agua contenida dentro de la biomasa actúa simultáneamente como un agente aglomerador y como lubricante [49]. Ésta ayuda a que se generen fuerzas de Van der Waals al incrementar el área de contacto entre las partículas [36]. Adicionalmente el agua ayuda al proceso de adhesión cuando se encuentran componentes solubles en agua como por ejemplo azúcares, proteínas o almidones. Varios estudios han encontrado que la durabilidad de los aglomerados aumenta a medida que se aumenta el contenido de humedad de la biomasa hasta que se alcanza un óptimo después del cual la durabilidad comienza a disminuir [49]. En general se han obtenido buenos resultados con humedades en el rango de 8 a 15% aunque el rango óptimo depende de la biomasa

específica utilizada, encontrándose valores de 10 a 15 % para paja de trigo [87], 8 a 9 % alfalfa [39] y 11 a 12 % para subproductos del maíz [98] entre otros. A humedades mayores al 25 % se ha encontrado que el proceso de densificación se dificulta probablemente debido a la incompresibilidad del agua, ya que la humedad atrapada dentro de las partículas puede prevenir el aplastamiento completo del producto y por ende la liberación de aglomerantes naturales contenidos dentro de las partículas [77]. Si la materia prima no tiene una buena capacidad de absorción de humedad durante el proceso de acondicionamiento el agua puede permanecer en la superficie actuando como un lubricante entre partículas. Esto ocasiona que durante el proceso de peletizado el centro del material que pasa por el dado extruya de manera más rápida al que está en contacto con las paredes del canal formando lo que se conoce como pellets con forma de árbol de navidad lo cual reduce la durabilidad del pellet [114].

Un porcentaje de humedad muy bajo a su vez es altamente indeseado debido a que si éste es significativamente menor al del ambiente, el pellet comenzará a ganar humedad del medio. Li et al. [56] reportan la realización de pellets con un 4 % de humedad que se volvían frágiles después de unos días debido al proceso anteriormente mencionado.

3.2.2. Temperatura del material

Durante el proceso de peletizado se genera un aumento en la temperatura de la biomasa debido a la fricción entre partículas y con las paredes. Serrano et al. [85] estudiaron la distribución de temperaturas tomando imágenes termográficas de una máquina peletizadora y encontró que la temperatura del dado en operación estable era de alrededor de 90 °C mientras que la temperatura del pellet que salía del dado era de 70 °C. En algunos procesos adicionalmente al calor generado por la fricción se utiliza una fuente externa para aumentar aún más la temperatura.

Consultando la literatura, la gran mayoría de autores están de acuerdo en que se observa un aumento en la calidad de los pellets cuando el proceso se realiza a temperaturas mayores a 60 °C independientemente del tipo de biomasa estudiada [95, 55, 93, 109]. El efecto de la temperatura sobre la calidad del pellet se vuelve especialmente importante cuando se trabaja por encima de la temperatura de transición vítrea de los polímeros que conforman la biomasa, como hemicelulosa, celulosa y lignina, ya que permite una deformación plástica de los granos facilitando el flujo de la biomasa por los canales de peletizado y un mejor contacto entre partículas que facilita la formación de puentes sólidos entre ellas [93]. También el aumento de la temperatura ayuda a la aglomeración de partículas especialmente en presencia de agua ya que la combinación de las dos induce una gran gama de efectos físicos y químicos tales como el ablandamiento térmico de la biomasa, la denaturalización de proteínas, gelatinización de almidones, y solubilización y la consecutiva recristalización de azúcares y sales [50, 103].

3.2.3. Tamaño de grano

El tamaño de grano es un factor importante para la durabilidad de los pellets. Generalmente entre más fino el tamaño de grano, mayor es la durabilidad [49] ya que entre menor sea su tamaño, mayor es el área superficial de contacto del grano lo que ayuda a la peletización [106]. En verdad cuando se busca un tamaño de grano ideal lo que se hace es encontrar un balance entre la calidad del pellet y el costo de moler el material, ya que entre menor es el tamaño de grano mayor es el costo de la molienda [59]. Según Franke y Rey [27] las partículas de tamaños de grano mayores a 1 mm actuarán como puntos de quiebre predeterminados en el pellet, por lo que es recomendable trabajar con tamaños de grano menores a 1 mm. Si bien en equipos de laboratorio con dados cerrados se cumple a cabalidad que entre menor el tamaño de grano mejor la durabilidad, en equipos industrializados con dados abiertos hay un punto en el que si el grano es muy fino el material tiene dificultades para fluir creando atascamiento del material en el dado [106]. Debido a esta razón, es común al buscar información sobre el tamaño de grano ideal que los autores reporten un tamaño de grano mínimo y máximo dentro del cual es ideal realizar pellets, por ejemplo Franke and Rey [27] reportan buenos pellets utilizando un tamaño de partícula entre 0,5 y 0,7 mm, mientras que Turner recomienda un tamaño de entre 0,6 y 0,8 mm [107]. Otros autores como Payne [74] son más detallistas y recomiendan una distribución de tamaños de grano como se puede ver en la Tabla 3-1.

Apertura de tamiz (mm)	Porcentaje retenido en tamiz (%)
3,0	Hasta 1 %
2,0	Hasta 5 %
1,0	Aproximadamente 20 %
0,5	Aproximadamente 30 %
0,25	Aproximadamente 24 %
¡0,25	Más de 20 %

Tabla 3-1. Distribución de tamaños de grano recomendados para producir pellets de buena calidad según Payne [74].

3.2.4. Geometría del dado

El dado es una parte fija de una máquina pelletizadora por lo que en general es uno de los parámetros que menos se manipula. Haciendo experimentos con diferentes tamaños de dado varios autores han encontrado que a medida que se disminuye el diámetro del pellet

aumenta su durabilidad. Lo mismo sucede a medida que se aumenta la relación largo / diámetro [104, 27, 88, 76].

3.2.5. Presión de peletizado

Debido a que uno de los principales objetivos de la peletización es el aumento de la densidad a granel de la biomasa, la presión a la que se realiza la peletización es a su vez uno de los principales parámetros a tener en consideración. La presión de peletizado es la que está directamente encargada de compactar la biomasa para aglomerar las partículas y de esta manera aumentar la densidad de la biomasa.

Entre mayor sea la presión de peletización, mayor será la densidad de los pellets, por lo que se busca realizar el proceso a la mayor presión posible. La única limitante física a tener en cuenta es según Ndiema et al. [66] que para un determinado tamaño de dado y biomasa hay una presión máxima después de la cual no se observa un aumento significativo en la densidad del pellet. Esto se debe a que en el proceso de densificación lo que se hace es reducir el espacio entre las partículas y promover su aglomeración, la densidad de las partículas individuales no se modifica debido a que es un proceso mecánico, por lo que la máxima densidad que puede alcanzar un pellet es la densidad de las partículas de las que está conformado. En la literatura las presiones de peletizado requeridas para una buena aglomeración varían en rangos muy amplios dependiendo del tipo de biomasa que se utilice, desde 5 MPa para aserrín de roble [56], hasta 800 MPa para papel de desecho [20].

Usualmente para estudiar el efecto de la presión a escala de laboratorio se utilizan dados cerrados que producen un solo pellet, con una configuración similar a la mostrada en la Figura 3-3A, ya que esto permite ejecutar pruebas a niveles de presión fijos en los que la presión de formado es independiente de los demás parámetros de proceso. Si bien en la producción industrializada de pellets la presión de peletizado siempre es un parámetro dependiente de los demás parámetros de proceso, son escasos los estudios en los que se utiliza un dado abierto a nivel de laboratorio para simular el proceso de peletizado/extrusión [65].

Efecto de los demás parámetros de proceso sobre la presión de peletizado

A nivel industrial, los pellets generalmente se producen en una máquina con un dado y rodillos que obligan a la materia prima a entrar en los canales del dado como se ve en la Figura 3-2. Debido a la fricción entre las superficies del canal y la biomasa, se forma una contra presión y se genera energía en forma de calor [96]. Durante el peletizado una fracción de la materia es forzada a entrar a los canales del dado por los rodillos y con cada paso de los rodillos crea capas de material comprimido que conforman el pellet de manera semi continua. La presión ejercida por el rodillo (P_R) tiene la misma dirección con sentido contrario a la contra

presión generada en el canal (P_X), Figura 3-2. En condiciones de estado estable las dos presiones se encuentran en equilibrio. Cuando la presión del canal excede la presión que puede generar el rodillo los canales se bloquean, ya que los rodillos no pueden generar la suficiente presión para empujar el material a través de los canales. La magnitud óptima de P_X debe tener por ende en cuenta la presión necesaria para producir pellets estables de buena calidad y el gasto de energía por la máquina peletizadora. Altas P_X incrementan adicionalmente el riesgo de fuegos debido al exceso de calor desarrollado por la fricción. La contra presión del canal se ve afectada principalmente por el tipo de material utilizado, la geometría del canal, la humedad del material, la temperatura del material y el tamaño de partícula del material [94].

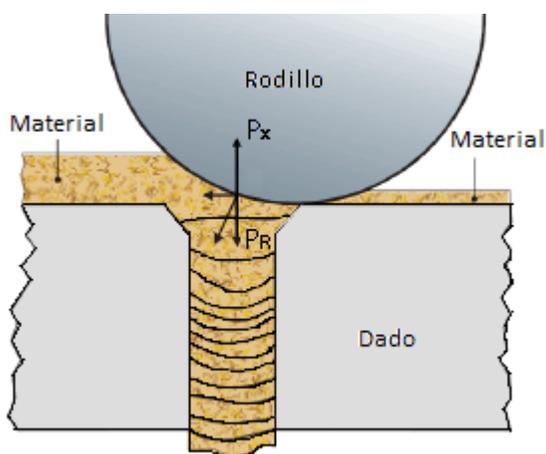


Figura 3-2. Esquema del canal de peletizado de una máquina peletizadora de rodillo [96].

Con el objetivo de estudiar la contrapresión generada en el canal, algunos autores como Holm et al. [40, 41, 42], Nielsen et al. [68] y Stelte et al. [94] han utilizado una configuración similar a la mostrada en la Figura 3-3 en la que se introduce biomasa en una recámara con un tapón para compactar la biomasa y generar un solo pellet (montaje A), luego se remueve el tapón y se registra la presión necesaria para mover el pellet por el canal (montaje B).

En los estudios mencionados anteriormente se muestra que la contra presión aumenta a medida que se disminuye la humedad de la muestra, se disminuye la temperatura, se disminuye el tamaño de grano y se aumenta la longitud del pellet (lo que en una máquina industrial significaría aumentar la longitud del canal).

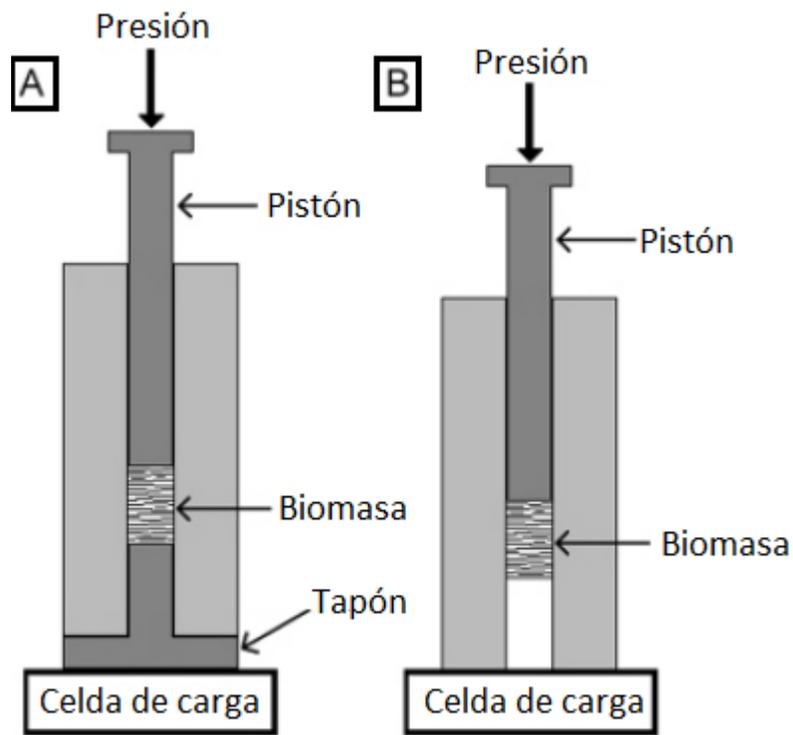


Figura 3-3. Esquema de una máquina pelletizadora de un solo pellet: A) configuración de producción del pellet con tapón, B) configuración sin tapón para medir la resistencia de pellet al movimiento dentro del canal [41].

3.3. Normatividad de pellets

Para la comercialización de biomasa densificada se han estandarizado tanto las propiedades de la biomasa sin tratar como también rangos aceptables de propiedades seleccionadas del producto final. Una lista de algunas de las normas existentes se puede ver a continuación:

- Pellet Fuel Institute (PFI) [USA]
- European Common Standard for Solid Fuel (CEN) (CEN/TC 335) [Europa]
- ÖNORM 7135, compressed wood or com- pressed bark in natural state—pellets and bri- quettes [Austria]
- Pellsam [Suecia]
- DIN 51731 (testing of solid fuels—compressed untreated wood) [Alemania]
- SN 166000 (testing of solid fuels—compressed untreated wood) [Suiza]

Se puede ver en la Tabla 3-4 una comparación entre normas. Cabe anotar que estos estándares están encaminados principalmente a la comercialización de combustibles sólidos para su uso en combustión.

Norma	Austria ÖNORM M7135	Suecia SS 18 71 20			Alemania DIN 51731	Estados Unidos PFI		
		G1	G2	G3		Premium	Estándar	Utility
División								
Diametro (mm)	4-20	< 4	< 5	< 6		6,35-7,25	6,35-7,25	6,35-7,25
Longitud (mm)	< 100							
Densidad a granel (kg/m3)		> 600	> 500	> 500		640-737	609-737	609-737
Finos (%)		< 0,8	< 1,5	< 1,5		0,5		
Contenido de humedad (%)	<12	< 10	< 10	< 12	< 12	<8	<10	<8
Contenido de ceniza (%)	< 0,5	< 0,7	< 1,5	< 1,5	> 1,5	1	2	6
Poder calorífico (MJ/kg)	> 18	> 16,9	> 16,9	> 16,9	17,5-19,5	registrar	registrar	registrar
Azufre (%)	< 0,04	< 0,08	< 0,08		<0,08			
Nitrógeno (%)	< 0,3				<0,3			
Cloro (%)	< 0,02	< 0,03	< 0,03		<0,03	0,0003		
Arsenico (mg/kg)					<0,8			
Cadmio (mg/kg)					<0,5			
Cromo (mg/kg)					<8			
Cobre (mg/kg)					<5			
Mercurio (mg/kg)					<0,05			
Plomo (mg/kg)					<10			
Zinc (mg/kg)					<100			
Finos antes de entrega al cliente	< 1				< 1			
Aditivos	< 2	registrar	registrar	registrar				
Punto de fusión de ceniza		registrar	registrar	registrar				
Durabilidad						97,5	97,5	97,5

Figura 3-4. Tabla comparativa de requerimientos de algunas normas de calidad de pellets [22] (las casillas en blanco representan que esa norma especifica no regula ese factor).

3.4. Parámetros comunes de evaluación de pellets

En esta sección se describen los parámetros de evaluación de pellets más comúnmente utilizados y una descripción breve de las metodologías empleadas.

3.4.1. Durabilidad

Si bien existe un amplio número de diferentes maneras de evaluar la durabilidad de los pellets, todas tienen en común el mismo objetivo de determinar la fracción de pellets que al ser transportados llegará al destino con una calidad aceptable. Se estima que antes de llegar a su destino final los pellets serán transferidos entre contenedores en promedio unas 8 veces [45]. Estos deben soportar cargas estáticas y dinámicas ya que los pellets son propensos a desintegrarse durante las operaciones de transferencia tales como la carga de material en carros de tren o camiones, flujo gravitacional saliendo de los silos y puntos de transferencia en bandas transportadoras [72]. Cada vez que los pellets son elevados y se dejan caer o se almacenan estos se rompen y producen partículas pequeñas y polvo. Es necesario entonces entender el tipo de cargas a las que estarán sometidos los pellets durante su viaje para de esta manera estimar las condiciones con las que estos llegarán a su destino final.

Existen dos familias generales de medición de durabilidad. Las que miden la durabilidad midiendo la resistencia a la abrasión como las pruebas de tambor rotatorios (Tumbling can) en las que se introducen los pellets en un recipiente que se hace girar varias veces, prueba ligno (ligno tester) y prueba Holmen (Holmen tester) en donde los pellets se someten a un chorro de aire que hace que los pellets colisionen entre sí y con las paredes del recipiente. Y las que miden la durabilidad midiendo la resistencia al impacto como las pruebas de caída (drop test).

Dependiendo del tipo de prueba de durabilidad utilizada se someterán los pellets a diferentes tipos de falla. Hay dos clases principales de ruptura de pellets dependiendo del tamaño de la ruptura, la ruptura volumétrica y la ruptura superficial [101]. En la ruptura volumétrica el pellet se rompe completamente a lo largo de una zona de debilidad en partes más pequeñas. Mientras que en la ruptura superficial pequeños fragmentos se desprenden de la superficie del pellet debido a la abrasión causando que el pellet se redondee. Dependiendo del tipo de prueba de durabilidad los pellets se exponen a ruptura volumétrica, ruptura superficial o una combinación de las dos. En las pruebas de caída se evalúan los dos tipos de ruptura dependiendo de la energía de la caída, mientras que en las de abrasión se evalúa principalmente solo la ruptura superficial.

El método utilizado en el presente trabajo para estimar la durabilidad de los pellets se puede ver en detalle en la sección 4.4.1.

3.4.2. Densidad a granel

La densidad a granel es un parámetro importante para la entrega de combustibles en base volumétrica ya que junto con el poder calorífico determinan la densidad energética. También facilita la estimación del espacio requerido de almacenamiento y transporte, las cuales son unas de las principales motivaciones en un proceso de densificación como el peletizado.

La densidad a granel no es un valor absoluto, por lo tanto para obtener resultados comparativos las condiciones para su determinación deben estar estandarizadas.

La metodología utilizada para estimar la densidad a granel en este trabajo se puede consultar en la sección 4.4.3.

3.4.3. Comportamiento térmico

Para su uso como combustible sólido los pellets de biomasa se utilizan principalmente en combustión, gasificación y pirólisis. Dependiendo de la vía de conversión elegida se evalúan diferentes propiedades de los pellets relevantes al proceso en cuestión. En el presente estudio se enfatiza más la producción del combustible sólido y sus propiedades mecánicas, el uso final de los pellets se deja a discreción del posible usuario. Por lo tanto es de interés utilizar la pirólisis como herramienta de evaluación térmica ya que esta se encuentra en las primeras etapas tanto de la combustión como de la gasificación ya que el primer paso para un proceso de combustión o gasificación es la pirólisis a partir de la cual se generan productos volátiles (o líquidos condensables), gases no condensables y carbonizado que son los que posteriormente son sometidos a combustión o gasificación. [30].

La pirólisis es la descomposición térmica de un material a productos combustibles sólidos, líquidos (agua y alquitrános) y gaseosos. Ésta se realiza en ausencia de oxígeno o en una atmósfera con significativamente menor oxígeno al requerido para realizar una combustión completa. Para realizar modelos predictivos adecuados de combustión y gasificación de biomasa, es necesario conocer la tasa y cantidad de volátiles liberados durante la pirólisis como una función de la temperatura de la muestra[91]. Los volátiles, que pueden ser hasta del 70 % de la pérdida de masa, controlan la ignición, la temperatura y la estabilidad de la llama en la combustión, y las temperaturas y distribución de productos en la gasificación. Adicionalmente, el proceso de pirolisis controla el reblandecimiento, la hinchazón (o contracción), la aglomeración de partículas, reactividad y estructura física de la muestra, como también la producción de alquitrános [91]. Por estas razones es común encontrar estudios en los que se piroliza el material de estudio para evaluar el comportamiento térmico del mismo de manera general.

La pirólisis es difícil de precisar, especialmente cuando se utiliza biomasa. La literatura más antigua generalmente equipara la pirólisis a la carbonización, en la cual el principal producto

es el carbonizado sólido y en muchas ocasiones el análisis de la pirólisis de biomasa se basa en estudios sobre carbón [61]. Hoy en día, el término pirólisis a menudo describe procesos en los cuales se prefieren productos líquidos.

Dependiendo del objetivo de la experimentación la pirólisis se ha llevado a cabo en una variedad de reactores [91]. Experimentos de pérdida de masa se ejecutaron en crisoles o aparatos de TGA [15] y a altas tasas de calentamiento en rejillas calentadas [92, 44] o flujos de arrastre [84, 89, 90], camas fluidizadas [64] y TGA [84, 46, 10, 13, 12]. Se han realizado experimentos de pirólisis con medición directa de partículas utilizando calentamiento por laser y pirometría de dos colores [115], y calentamiento por contacto con gases calientes con medición de temperatura con espectroscopía FT-IR Emisión/Transmisión [90, 84]. En la gran mayoría de casos la temperatura de la partícula se calculó indirectamente al medir la temperatura de la atmósfera circundante. Los resultados de estos experimentos se han interpretado con una serie de asunciones sobre la transferencia de calor (o temperatura de partícula) en el reactor y en una variedad de modelos de pirólisis. Los modelos varían desde modelos de simple pérdida de masa que simplifican el comportamiento químico a una o dos reacciones que compiten a modelos más detallados de evolución de especies y hasta modelos mucho más complejos que incluyen procesos químicos, de transferencia de masa y/o calor [91].

El método más común de análisis para la degradación térmica de fase sólida es el Análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) [69, 113], y ha ganado buena aceptabilidad en estudios térmicos de pirólisis de biomasa [62, 100, 97, 113]. El TGA mide la disminución en la masa del sustrato causada por la liberación de volátiles, llamada devolatilización, durante la descomposición térmica [111, 113]. La masa del sustrato calentado a una tasa específica se monitorea en función del tiempo o la temperatura [113]. Al hacer la primera derivada de la masa con respecto al tiempo se determina la velocidad o tasa de reacción [54]. El análisis térmico provee una excelente herramienta para proveer información sobre el funcionamiento de las cinéticas de reacciones heterogéneas y el uso más común en análisis térmicos es la de elaborar modelos cinéticos de reacción. Sin embargo, se debe dejar claro que la información cinética obtenida de una sola técnica de análisis termogravimétrico no provee la suficiente evidencia para llegar a conclusiones sobre un proceso de descomposición de estado sólido [43]. El comportamiento cinético de un sistema de reacciones heterogéneas puede cambiar durante el proceso y por ende es posible que el mecanismo completo de la reacción no pueda ser representado adecuadamente por un solo modelo cinético [9]. Varias otras técnicas analíticas (eléctrica, nuclear, óptica y de rayos X) se deben utilizar en conjunto para detectar y analizar cambios ocurridos en la composición química y o de la estructura de la muestra [113]. Métodos especializados como en análisis de evolución de gases (EGA) por medio de transformada de fourier espectroscopía infraroja (FTIR), espectrometría de masa (MS), y GC-MS, en conjunto con en análisis térmico puede ayudar a facilitar la correcta determinación de la cinética de reacción y ayudar a acercarse al entendimiento del mecanismo

real de reacción [113].

La gran mayoría de estudios de pirólisis de la literatura con un modelo cinético proponen el uso de la ecuación de Arrhenius. Pero existe un gran debate sobre la relevancia de parámetros cinéticos obtenidos de reacciones de estado sólido [113]. El problema se centra en el uso indiscriminado de teorías de cinética de reacciones homogéneas para describir procesos heterogéneos [33, 28, 8]. En efecto es posible que mucha de la inconsistencia de los datos de cinéticas de biomasa se pueda atribuir al uso de expresiones cinéticas que son simples adaptaciones a las utilizadas en reacciones homogéneas que no incorporan términos que dependan de la naturaleza del estado sólido de la biomasa. Garn [31] afirmó que las discrepancias observadas en las energías de activación calculadas en la descomposición de fase sólida son un recordatorio de que el concepto de distribución simétrica de la energía implicada en la ecuación de Arrhenius no aplica a los sólidos. Garn [31] sugirió que si la energía de activación calculada varía con las condiciones de experimentación es necesario entonces que : (1) No haya un estado único de activación y consecuentemente la ecuación de Arrhenius no tiene aplicación a las reacciones de estado sólido; o (2) La asunción de que la tasa es una función solo de la temperatura y la fracción de masa remanente es incorrecta; o (3) Las dos primeras opciones son correctas. Por lo tanto sobre la determinación experimental de parámetros cinéticos para transformaciones termicamente activadas de estados sólidos solo se puede esperar que provean una aproximación preliminar a la tasa general de un proceso complejo que típicamente consiste de numerosos pasos, cada uno con energías de activación propia [110, 32].

Varios modelos de predicción de la descomposición de biomasa se han encaminado a explicar este fenómeno mediante el estudio de la descomposición de sus principales macro componentes, los cuales son la hemicelulosa, celulosa y lignina. Estudios de modelos de mezclas de hemicelulosa, celulosa y lignina han mostrado que los tres polímeros no interactúan durante la pirólisis [116]. Se han utilizado varios modelos con tres reacciones paralelas independientes para describir los picos observados en estos estudios [71]. Los primeros dos picos encontrados entre 200 °C y 400 °C al graficar la tasa de reacción se asocian comúnmente con la degradación de la hemicelulosa y la celulosa, no se observa un pico debido a la degradación de la lignina como se puede ver en la Figura 3-5. El comportamiento de la biomasa es aun más complejo que los modelos de mezclas debido al efecto catalítico de minerales y extractivos. Aun cantidades minúsculas de Na y K pueden bajar la temperatura de la pirólisis de la celulosa, modificar los productos obtenidos, y catalizar la formación de carbonizado extra [3]. Toda la evidencia experimental recolectada lleva a la conclusión de que la degradación térmica de la biomasa natural ocurre mediante un mecanismo complejo de reacciones catalíticas, algunas en serie otras en paralelo [30].

García et al. [30] realizaron pruebas de cuesco de palma de aceite colombiana y encontraron los siguientes resultados. El contenido de lignina del cuesco de palma de aceite es de 49.8 %, un valor significativamente alto, solo unas pocos materiales de biomasa como residuos de la

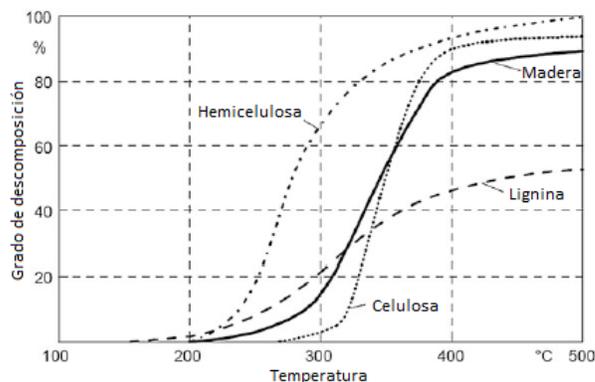


Figura 3-5. Descomposición térmica de la madera y de los compuestos hemicelulosa, celulosa y lignina como una función de la temperatura [51].

industria del algodón [11] y del aceite de oliva [57] tienen contenidos de lignina tan altos como el cusco de palma de aceite. La lignina es el principal precursor de la formación de carbonizado y es la fuente de compuestos fenólicos observado en el bioaceite. La Figura 3-6 muestra las curvas de termogravimetría (TG) y la derivada de la termogravimetría (DTG) para el cusco de palma de aceite con tamaños de muestra de entre 4,2 mg y 35,9 mg. Los picos de temperaturas no muestran una tendencia basado en la masa de la muestra. La variabilidad observada se puede explicar por la heterogeneidad del material estudiado y puede ser un buen indicador del error experimental.

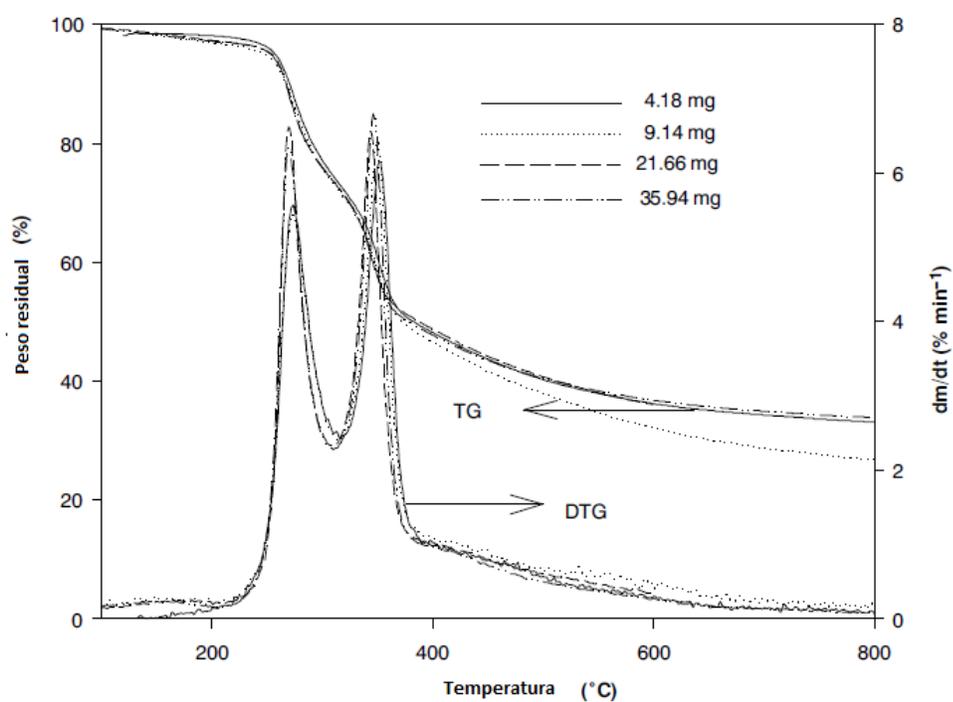


Figura 3-6. Curvas de la termogravimetría (TG) y derivada de la termogravimetría (DTG) para cuesco de palma de aceite a una tasa de calentamiento de 10 °C/min utilizando diferentes cantidades de muestra. El nombre de cada curva representa la masa de la muestra en miligramos [30].

4. Metodología

En este capítulo se describen los materiales y métodos utilizados para la elaboración de los pellets como también para su caracterización.

4.1. Preparación y caracterización de la materia prima

4.1.1. Taxonomía de la palma de aceite utilizada en el presente trabajo

En el mundo se conocen dos especies principales de la palma de aceite, la *Elaeis guineensis* o palma africana de aceite y la especie *Elaeis oleifera* o palma americana de aceite [70, 63]. La especie más utilizada comercialmente es la *Elaeis guineensis* [37], y de esta se conocen dos variedades, la variedad Dura caracterizada porque posee un endocarpio grueso (Cuesco) que protege la almendra y la variedad Pisífera caracterizada por la ausencia de cuesco. La palma más cultivada en Colombia es la especie *Elaeis guineensis* variedad Ténera la cual es un híbrido entre las variedades dura y pisífera [5]. En el presente trabajo se utilizó cuesco de palma proveniente de plantaciones locales que cultivan *Elaeis guineensis* variedad Ténera.

4.1.2. Molienda del cuesco de palma

Previo al proceso de peletizado al cuesco se le redujo el tamaño de grano utilizando un molino de martillos. Posteriormente este cuesco molido se tamizó en una maquina tamizadora estándar ubicada en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional sede Bogotá que utiliza los tamices estándar según norma ASTM E11-95 "Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes". Se utilizaron los tamices con los números 100, 80, 60, 35, 25, 18 los cuales corresponden respectivamente a un tamaño de apertura de malla de 0,149, 0,177, 0,25, 0,5, 0,707 y 1 mm. Se tamizó toda la muestra en baches de 100 g por 10 min.

4.1.3. Determinación de la humedad del cuesco de palma particulado

El contenido de humedad de la biomasa se determinó utilizando el procedimiento descrito en la norma europea EN 14774-3 Solid biofuels - Determination of moisture content - Oven

dry method. En el cual se toma una muestra de material y se seca en un horno a una temperatura de 105 °C hasta alcanzar una masa estable. Para calcular la humedad se utiliza la Ecuación 4-1 en donde m_1 es la masa del recipiente vacío, m_2 es la masa del recipiente con la muestra antes del secado y m_3 es la masa del recipiente con la muestra después del secado. Para realizar estas mediciones se utiliza una balanza con una precisión de 0,1 mg.

$$M_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad (4-1)$$

Se secaron tres muestras para determinar la humedad del material sin tratar y se reporta el promedio de las mismas, los resultados de estas pruebas se pueden observar en la Tabla 4-1.

Tamaño de grano (mm)	M_{ad} (%)
0,5 - 0,25	8,41
0,25 - 0,17	8,43
0,17 - 0,15	8,04

Tabla 4-1. Contenidos de humedad de diferentes tamaños de grano de cuesco de palma.

4.1.4. Densidad a granel del cuesco de palma sin peletizar

Para determinar la densidad a granel del material sin tratar se utilizó el procedimiento descrito en la norma EN 15103 Solid biofuels — Determination of bulk density. En esta norma se utiliza un recipiente cilíndrico con una relación altura/diámetro de entre 1,25 y 1,5 resistente al impacto e impermeable. Se llena el recipiente con el material hasta el tope y se registra el peso de la muestra, luego se calcula la densidad a granel utilizando la Ecuación 4-2 en donde m_2 es la masa del recipiente con la muestra en kg, m_1 es la masa del recipiente vacío en kg y V es el volumen del recipiente en m^3 .

$$D_{ar} = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (4-2)$$

Con este fin se fabricó un recipiente de aluminio con diámetro interno de 52,5 mm y altura de 72,15 mm en el cual se evaluó la densidad a granel de las muestras. El volumen del recipiente se determinó siguiendo el procedimiento de la norma en el que se llena el recipiente con agua y unas gotas de jabón líquido hasta la máxima capacidad, se pesa el recipiente antes y después de llenado para calcular el peso del agua y se calcula el volumen del agua (que

será el mismo del recipiente) asumiendo una densidad de 1 kg/dm^3 . La densidad a granel del cuesco de palma sin tratar es de $434,67 \text{ kg/m}^3$.

4.1.5. Determinación del contenido de cenizas del cuesco de palma sin tratar

Para determinar el contenido de cenizas del cuesco se ejecutó la metodología descrita en la norma EN 14775 Solid biofuels - Determination of ash content. Para esto se toman dos muestras de cuesco con un tamaño de grano de partículas entre $0,5$ y $0,25 \text{ mm}$, se introducen en una mufla en donde se lleva a cabo el plan de calentamiento descrito en la norma hasta una temperatura de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, esta temperatura se mantuvo por 4 horas. Se registra la masa de las muestras antes y después del calentamiento utilizando una balanza con una precisión de $0,1 \text{ mg}$, el contenido de ceniza en base seca se calcula utilizando la Ecuación 4-3. El promedio de las dos muestras arrojó un contenido de ceniza de $2,9\%$ en base seca.

$$A_d = \frac{100 \cdot m_f}{m_i(100 - M_{ad})} \cdot 100 \quad (4-3)$$

En donde m_f es la masa final de la muestra, m_i es la masa inicial de la muestra, M_{ad} es la humedad de la muestra (calculada en la sección 4.1.3).

4.2. Máquina peletizadora

Para la elaboración de los pellets del actual proyecto se utilizó la peletizadora encontrada en el Laboratorio de Transferencia de Calor de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá. Esta peletizadora se diseñó y construyó en proyectos anteriores. Se puede ver un esquema general de la máquina en la Figura 4-1, esta produce pellets por baches y en cada corrida genera 14 pellets. Esto se logra al introducir biomasa en la recámara cilíndrica (45 mm de Diámetro y 150 mm de largo) donde un émbolo accionado por una prensa hidráulica obliga a la biomasa a ser extruída por un dado con 14 orificios de 6 mm de diámetro como se puede ver en la Figura 4-2. La camisa se mantiene caliente gracias a unas resistencias que la recubren, un lazo de control mantiene la temperatura constante.

El sistema hidráulico de la peletizadora es el que mueve el émbolo superior. En la Figura 4-3 se muestra un esquema del sistema.

La posición y presión del émbolo se registra con un Arduino UNO. La posición se mide utilizando un sensor de resistencia y la presión utilizando un sensor piezo eléctrico conectado a la línea de aceite que alimenta el émbolo superior. Un circuito sencillo convierte la señal

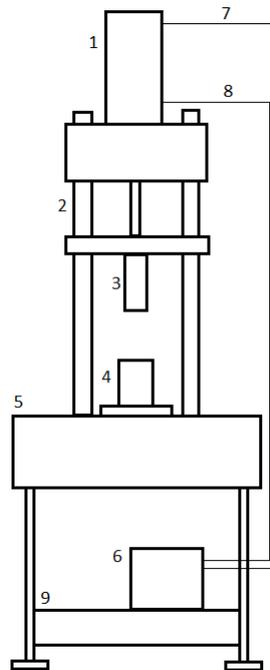


Figura 4-1. Diagrama general de la máquina peletizadora. 1) recámara con émbolo superior, 2) columnas de apoyo, 3) émbolo, 4) camisa, 5) base, 6) sistema hidráulico, 7) entrada de aceite al émbolo superior, 8) salida de aceite al émbolo superior, 9) tanque de aceite.

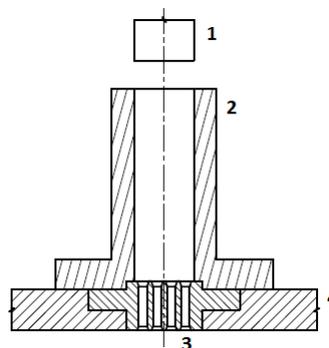


Figura 4-2. Vista en sección simplificada de los principales componentes de la máquina Peletizadora. 1) émbolo, 2) camisa, 3) dado, 4) base.

del sensor de presión de amperios a voltios para poder ser leídos por el Arduino. Se registran datos de posición y presión cada 0,025 segundos. El sistema de adquisición de datos registra la presión de la línea de aceite, por lo que para saber la presión que ejerce el émbolo que empuja la biomasa se realiza el cálculo mostrado en la Ecuación 4-4 que relaciona las áreas del émbolo superior y el émbolo que presiona la biomasa, en donde P_e es la presión del émbolo, P_a es la presión del aceite, A_s es el área de la recámara superior y A_e es el área de

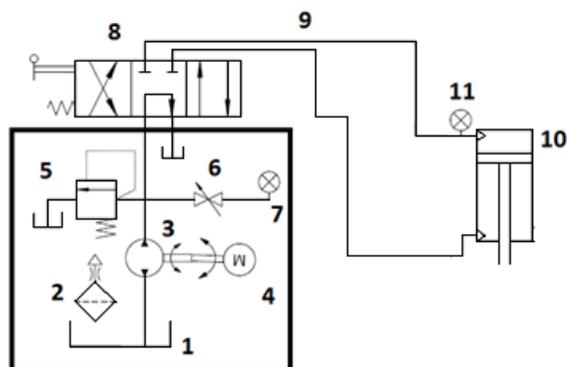


Figura 4-3. Diagrama sistema hidráulico peletizadora. 1) Tanque, 2) Filtro, 3) Bomba engranajes, 4) Motor eléctrico, 5) Válvula de alivio, 6) Válvula aisladora de manómetro, 7) Manómetro análogo, 8) Válvula direccional, 9) Mangueras, 10) Pistón hidráulico, 11) Manómetro análogo.

la cara del émbolo. Esta es la presión que se reporta en los experimentos.

$$P_e = \frac{P_a \cdot A_s}{A_e} \quad (4-4)$$

4.3. Protocolo de producción de pellets

A continuación se describe de manera general el procedimiento utilizado para la realización de cada bache de pellets. En las secciones siguientes se describen en detalle los procedimientos mencionados.

El protocolo incluye los pasos para producir pellets con diferentes niveles de humedad y temperatura de cuesco de palma molido. Para realizar un bache de pellets se comienza calculando la cantidad de agua que será agregada al cuesco de palma molido para que este tenga la humedad deseada, esta se mide utilizando una balanza con una precisión de 1 mg. Después de agregada el agua el cuesco de palma molido es agitado hasta que se alcanza una homogenización visual. Este se deja reposar en un recipiente sellado durante 24 horas antes de realizar la prueba con el objetivo de permitir que el agua se difunda a través de la muestra para tener una buena homogenización de la humedad. Se seleccionó un tiempo de 24 h ya que pruebas preliminares mostraron que para tiempos menores no se lograba una adecuada homogenización y para tiempos mayores a 48 h en algunos recipientes con cuesco de palma molido crecían hongos.

Una vez se tiene el cuesco de palma molido preparado se encienden las resistencias de la

camisa hasta alcanzar la temperatura deseada. Se introduce el cuesco de palma molido a un horno microondas por el periodo de tiempo calculado para subir la temperatura a la requerida según el diseño de experimento. Se introduce el cuesco de palma molido en la camisa y se acciona el émbolo que lo extruye por el dado mientras el sistema de adquisición de datos registra la posición y presión durante la prueba. Se considera que una prueba es satisfactoria cuando alcanza a salir rebaba por el dado, la rebaba se descarta y se extraen los pellets que quedan en los canales del dado. Las pruebas en las que el émbolo se traba antes de que esto ocurra se toman como fallidas pero se registra la última posición del émbolo para de esta manera comparar con otras pruebas fallidas que tanto material alcanzó a fluir en los canales. Se limpia el dado y la recámara antes de realizar una nueva prueba.

4.3.1. Ajuste de la humedad de la materia prima

Ya que uno de los parámetros a evaluar es la humedad del cuesco al ser introducido al proceso de peletizado se debe poder modificar la humedad con la que viene la biomasa originalmente a un valor específico deseado. Esto se logra determinando la humedad inicial de la muestra utilizando el procedimiento descrito en 4.1.3 y luego agregando la cantidad de agua necesaria para llegar a la humedad deseada utilizando para las dos actividades una balanza con 0,1 mg de precisión. Para calcular el agua adicionada requerida se parte de la ecuación encontrada en la norma EN 14774 para calcular la humedad de la muestra y se simplifica como se muestra en la ecuación 4-5 para calcular el agua contenida por la muestra.

$$M_i = \frac{A_i}{m_i} \cdot 100 \quad (4-5)$$

En donde M_i es la humedad de la muestra calculada según norma, A_i es la masa de agua en la muestra y m_i es la masa total de la muestra. Tomando esta ecuación como base, se modifica para tener en cuenta la adición de agua como se puede ver en la Ecuación 4-6.

$$M_f = \frac{A_i + A}{m_i + A} \cdot 100 \quad (4-6)$$

En donde M_f es la humedad final A_i es el agua originalmente contenida en la muestra, A es el agua adicionada, m_i es la masa total original de la muestra. reemplazando 4-5 en 4-6 y despejando se obtiene la ecuación con la que se calcula la cantidad de agua a adicionar para conseguir una determinada humedad de una muestra.

$$A = \frac{m_i(M_i/M_f - 1)}{1 - 100/M_f} \quad (4-7)$$

SS	df	MS	F	P-value	F	crit
t (s)	5,071503	2	2,535752	1086,259	1,86E-11	4,256495
A (g)	16,05985	2	8,029927	3439,841	1,05E-13	4,256495
Interacción	4,464563	4	1,116141	478,1298	1,8E-10	3,633089
Within	0,02101	9	0,002334			
Total	25,61693	17				

Tabla 4-2. ANOVA del experimento factorial de pérdida de humedad en el horno.

4.3.2. Determinación de la pérdida de humedad del cuesco molido durante el proceso de precalentamiento

Con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura del material, las muestras fueron precalentadas en un horno microondas antes de cargarlas en la máquina peletizadora. En una serie de experimentos preliminares se observó que la pérdida de humedad era significativa durante este proceso, por lo cual se diseñó y ejecutó un experimento para determinar el contenido de humedad perdida y de esta manera estimar el porcentaje de humedad real cargado a la máquina.

Un experimento factorial completo con dos replicas se ejecutó con tres niveles de tiempo de residencia en el horno (t : 10, 35 y 70 s) y tres niveles de adición de agua (A : 0, 5 y 11 g). Se realizó un ANOVA el cual mostró que los dos factores y su interacción son estadísticamente significativos como se muestra en la Tabla 4-2.

Con el objetivo de encontrar una ecuación que prediga el agua perdida durante el proceso de calentamiento se realizó un programa utilizando la herramienta estadística R [79]. Este programa crea múltiples modelos con todas las posibles combinaciones de estos factores de primer y segundo orden y efectúa una regresión lineal de mínimos cuadrados sobre estos modelos para los cuales encuentra los coeficientes de ajuste de la ecuación y el R^2 respectivo.

El modelo con el mejor ajuste fue el que se encuentra en la ecuación 4-8 y los coeficientes de regresión para dicha ecuación se encuentran en la Tabla 4-3 y en la Figura 4-4 se muestra gráficamente como se comporta el modelo.

$$y = \beta_0 + \beta_1 t A + \beta_2 t^2 + \beta_3 t^2 A + \beta_4 t^2 A^2 + \xi \quad (4-8)$$

Coefficiente	Valor
β_0	0
β_1	-6,529e-04
β_2	2,076e-04
β_3	1,303e-04
β_4	-4,139e-06

Tabla 4-3. Coeficientes de regresión para la ecuación 4-8

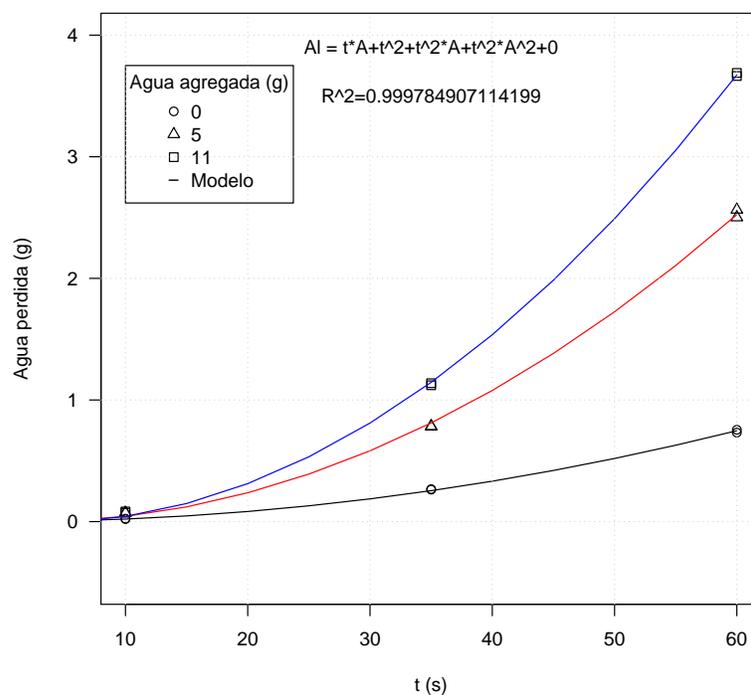


Figura 4-4. Mejor modelo pérdida de agua en horno.

4.3.3. Determinación de la temperatura de la muestra posterior al proceso de calentamiento

Para subir la temperatura de la muestra antes de ser introducida a la máquina peletizadora se utiliza un horno microondas con una potencia de 1 kW. Con el objetivo de estimar el tiempo de residencia en el horno para que la muestra llegue a una temperatura determinada

se realizó un experimento factorial completo con dos replicas, tres niveles de tiempo de residencia en el horno (t : 10, 35 y 70 s) y tres niveles de adición de agua (A : 0, 5 y 11 g). El experimento arrojó que el contenido de humedad inicial no era un factor significativo y que la temperatura a la salida del proceso de calentamiento dependía principalmente del tiempo de residencia. Se utilizó el programa en R mencionado en la sección anterior para hacer múltiples regresiones y encontrar el mejor modelo de predicción de la temperatura de la muestra. De este análisis se seleccionó la Ecuación 4-9 para estimar el tiempo de residencia en el horno.

$$T_m = -0,025t^2 + 2,77t + 22 \quad (4-9)$$

Para corroborar experimentalmente la temperatura de la muestra se utiliza una termocupla tipo K y se mide la temperatura al salir del horno. La temperatura reportada en los experimentos es la medida experimentalmente.

4.4. Caracterización de los pellets producidos

Una vez se producen los pellets, estos son almacenados en recipientes herméticos por 12 horas antes de realizar las pruebas mecánicas. Se separan de manera aleatoria 2 de los 14 pellets los cuales no se utilizarán en la prueba de durabilidad con el fin de utilizarlos en la evaluación térmica.

4.4.1. Durabilidad

Con el objetivo de evaluar la durabilidad de los pellets, se tuvieron en consideración varios métodos de medición mencionados en la sección 3.4.1. Para la evaluación de este parámetro se escogió un método en el que se dejaran caer los pellets ya que estos métodos estaban más adecuados para simular las cargas a las que serán sometidos los pellets en el proceso de transporte y no se necesitan grandes tamaños de muestra, lo cual es favorable teniendo en cuenta que en un bache solo se producen 14 pellets.

Se utilizó en los experimentos preliminares una variación del Standard Test Method for Drop Shatter Test for Coke ASTM D3038 - 93(2010) inspirada en el trabajo de Adapa et. al [2], estos experimentos dieron suficiente información sobre el efecto de los parámetros evaluados para seleccionar los rangos de variación de los mismos pero tuvieron poca precisión por lo que para los experimentos principales se refinó la metodología utilizando como base el trabajo de Oveisi [73] dando buenos resultados. La metodología utilizada para las pruebas preliminares y los experimentos principales se describe en detalle a continuación.

Pruebas preliminares

Se estimó la durabilidad de los pellets en las pruebas preliminares utilizando una metodología similar a la descrita por Adapa et. al [2] en la que como método de estimación de la calidad se midió la resistencia al impacto de los pellets de la siguiente manera: Se mide la masa de un solo pellet antes de realizar la prueba utilizando una balanza con una precisión de 1 mg luego se deja caer el pellet desde una altura de 1,85 m sobre una baldosa de cerámica, se recoge el pedazo de mayor tamaño y este se toma como la masa final del pellet, se calcula entonces la resistencia al impacto utilizando la Ecuación 4-10.

$$DU = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad (4-10)$$

En donde m_f es la masa final y m_i es la masa inicial. Esto se hace para todos los pellets de un bache y se reporta el resultado de la prueba como el promedio de los resultados individuales de cada pellet.

Experimentos principales

Como se mencionó anteriormente, la metodología utilizada en las pruebas preliminares dieron suficiente información sobre el efecto de los parámetros evaluados para seleccionar los rangos de variación de los mismos pero tuvieron poca repetibilidad por lo que para realizar la prueba de durabilidad de los experimentos principales se utilizó una metodología modificada a la descrita en el trabajo de Oveisi [73] en la que se deja caer una bolsa con pellets repetidas veces. Esto simula las condiciones de carga y descarga que los pellets experimentarán en la vida real ya que al hacer la prueba con la bolsa de pellets estos son sometidos a ruptura de volumen, ruptura de superficie, el efecto de acolchonamiento de los pellets enteros, los pellets rotos y finos generados en el proceso.

El procedimiento utilizado para realizar la prueba es el siguiente. Los pellets se hacen pasar por una malla de 5 mm donde se remueven finos que puedan estar adheridos a ellos. Lo que queda en la malla se pesa utilizando una balanza con una precisión de 1 mg, esto se toma como la masa inicial de pellets. Luego se introducen los pellets en una bolsa de tela y se dejan caer 5 veces desde una altura de 4 m sobre un piso de cerámica, se hace pasar el contenido de la bolsa por la misma malla de 5 mm y se pesa lo que queda en ésta, esto será la masa final de pellets. La durabilidad se calcula determinando el porcentaje de masa que queda al final del proceso utilizando la Ecuación 4-10.

Se decidió utilizar una bolsa de tela con las dimensiones necesarias para que quepa un bache de pellets cómodamente (35 mm por 35 mm) y se utilizó tela en vez de una bolsa de plástico o una malla, debido a que sería difícil garantizar que siempre quedara la misma cantidad de aire atrapado en la bolsa de plástico lo cual podría afectar la repetibilidad de la prueba.

Tamaño de grano (mm)	<0,15
Temperatura camisa (°C)	100
Tamaño de muestra (g)	50
Tiempo en horno (s)	60

Tabla 4-4. Parametros constantes de elaboración de pellets para el experimento de evaluación de la prueba de la bolsa.

Se descartó la malla debido a que se perderían finos en cada repetición. Se utilizó la altura disponible más alta en el laboratorio de transmisión térmica correspondiente a 4 m. Se seleccionó un tamaño de malla de 5 mm, el cual es un poco más estricto que por ejemplo 3,15 mm utilizado en la norma europea EN15210-1 Solid biofuels — Determination of mechanical durability of pellets and briquettes — Part 1: Pellets. Para determinar el número de veces que se debe dejar caer la bolsa con los pellets se llevó a cabo un experimento simple el cual se describe a continuación.

Luego de seleccionar los parámetros del método, se realizó un experimento con el objetivo de evaluar si había una mejora significativa del método de la bolsa con respecto al droptest simple. En este experimento se varió solo la humedad como variable de entrada, ya que en los datos recolectados con la anterior metodología del droptest simple se observó que esta variable es la que tenía el mayor efecto sobre la durabilidad. Se seleccionaron 3 niveles de humedad los cuales se pueden ver en la Tabla 4-4. Para cada nivel se ejecutaron 2 réplicas que fueron evaluadas con el droptest simple, cuya metodología se describe en el numeral 4.4.1 y 2 réplicas que fueron evaluadas con la bolsa. Utilizando los datos obtenidos en las pruebas preliminares (Sección 5.1.2) se seleccionó un nivel bajo de humedad de 11,5 % que corresponde a la durabilidad mayor, un nivel alto de 17,5 % que corresponde a la durabilidad menor y una humedad intermedia de 14,5 %. Las muestras evaluadas con la bolsa se dejaron caer 2, 5 y 10 veces cada una, entre cada prueba las muestras se pasaron por la malla de 5 mm, se anotó el peso de los pellets que quedaron en la malla, se volvió a cargar la bolsa con todo el material y se dejó caer la bolsa de nuevo hasta alcanzar el siguiente nivel de caídas, esto con el objetivo de evaluar el efecto de las caídas repetidas y de esta manera seleccionar el número de veces que se debe dejar caer la bolsa.

Para analizar estos resultados de manera gráfica, se elaboró la Figura 4-5 en donde se localizan los promedios de las réplicas para cada punto del experimento y se dibujó una barra de error que muestra la medición mayor y menor entre réplicas. La prueba de la bolsa muestra una tendencia clara en la que a medida que aumenta la humedad disminuye la durabilidad de los pellets, lo cual también se observa en la prueba del droptest aunque con mucha

más variabilidad. Al ver la Figura 4-5 se puede llegar a la conclusión de que al cambiar el método de evaluación de la durabilidad los resultados de una prueba de durabilidad no son extrapolables a la otra, pero que se observan las mismas tendencias independientemente del método utilizado. Se puede ver además que la variación entre replicas es mayor a medida que aumenta la humedad y que para cada humedad la variación entre replicas es siempre menor para la pruebas de la bolsa que para el droptest, muestra de esto es que en algunos puntos la barra de error es tan pequeña que se confunde con el marcador de la serie.

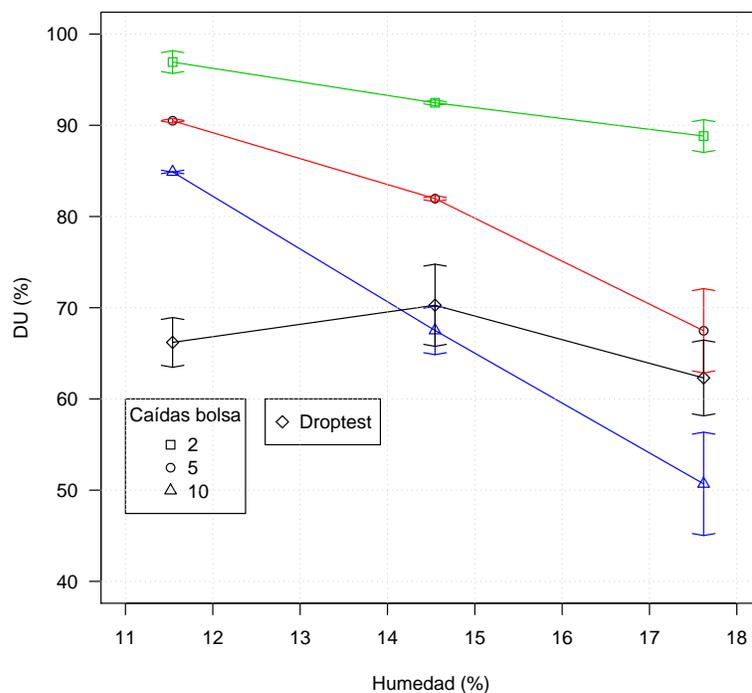


Figura 4-5. Comparación de durabilidad de pellets evaluados con el droptest y con diferente número de caídas en la prueba de la bolsa. Con barras de error.

Para seleccionar el número de veces que se debe dejar caer la bolsa se realizó un análisis de varianza utilizando la herramienta R [79]. Un resumen con los valores p de este análisis se pueden ver en la Tabla 4-5. Se observa que todos tienen un nivel de significancia menor a 0,05 por lo que se podría dejar caer la bolsa solo dos veces y tener certeza de que el comportamiento observado se debe al efecto y no al error de medición, pero dejando caer la bolsa 5 veces se disminuye a la mitad la significancia. No se observa una diferencia tan significativa entre dejar caer la bolsa 5 o 10 veces. Basado en estos resultados se decidió dejar caer la bolsa 5 veces al ser este número un buen balance entre precisión y tiempo de ejecución de la prueba.

Caídas	Valor p
2	0,0468
5	0,02
10	0,0157

Tabla 4-5. Valores p para los diferentes niveles de número de caídas en la prueba de la bolsa.

4.4.2. Humedad de los pellets

Luego de haber realizado la prueba de durabilidad se recolectan los pedazos más grandes que se obtienen al realizar la prueba descrita en la sección 4.4.1 y se realiza el mismo procedimiento que se utiliza para determinar la humedad del cuesco sin tratar descrito en la sección 4.1.3 . No se toman los pellets completos para poder utilizar la mayor cantidad de pellets en la prueba de durabilidad y también se aprovecha que después de realizada la prueba de durabilidad se obtienen varios pedazos pequeños con lo cual se aumenta el área superficial ayudando al secado, además el hecho de que estos pedazos vengan de diferentes pellets ayuda a obtener un promedio de todo el lote.

4.4.3. Densidad a granel

Para determinar la densidad a granel de los pellets se utilizó el recipiente descrito en la sección 4.1.4 que cumple la norma EN 15103 Solid biofuels — Determination of bulk density. Se estima la densidad a granel de los pellets haciendo uso de una de las ventajas del peletizado la cual es que se producen elementos de geometría regular. Se determina el número de pellets que caben en el recipiente y partiendo de la premisa de que el volumen entre pellets no varía de manera significativa se puede asumir que la misma cantidad de pellets independientemente de las condiciones en las que se fabricaron utilizarán el mismo volumen.

Manualmente se llenó el recipiente de pellets siguiendo el procedimiento descrito en la norma tres veces y se determinó que en promedio al recipiente le caben 84 pellets (los cuales fueron tomados de varios baches de pellets). Para calcular la masa que tendrían 84 pellets realizados con las condiciones de un bache determinado, se pesan todos los pellets de un bache y se divide entre el número de pellets con lo cual se obtiene el peso promedio de un pellet de ese bache, este valor se multiplica por 84 y se obtiene la masa de pellets que ocuparía el volumen del recipiente. De esta manera se llegó a la ecuación 4-11 basada en la norma con la que se estima la densidad a granel de los pellets producidos en un bache, donde m_u es la masa promedio de un solo pellet en kg del bache a evaluar. Para estas mediciones se utilizó una balanza con una precisión de 1 mg.

$$D_{ar} = \frac{84 \cdot m_u}{0,000157} \quad (4-11)$$

4.4.4. Comportamiento térmico

Para evaluar el comportamiento térmico mediante la pirólisis de pellets de cuesco de palma se llevaron a cabo una serie de análisis termogravimétricos.

Los parámetros utilizados para el análisis de termogravimetría dependen de las condiciones realizables en el equipo disponible el cual permite el procesamiento de muestras de hasta aprox. 10 g con tasas de calentamiento de máximo 15 K/min. A partir de la experimentación realizada por Gómez et al. [34] para la pirólisis de cuesco de palma en forma granular se selecciona una tasa de calentamiento de 10 K/min para ser utilizada en los experimentos de este proyecto.

La experimentación se dividió en dos partes, una sección preliminar en la que se utilizaron como muestras pequeños trozos de pellets y la experimentación principal en la que se utilizan como tamaño de muestra pellets completos. Se decidió dividir la experimentación en dos etapas, ya que el equipo utilizado para las pruebas preliminares requiere un tiempo de preparación, tiempo de ejecución y gasto de nitrógeno para cada prueba significativamente menor al equipo en el que se ejecutaron las pruebas principales, de esta manera al evaluar térmicamente en el experimento preliminar todas las combinaciones de los parámetros de elaboración de los pellets se esperaba recolectar información relevante sobre el comportamiento térmico que permitiera ejecutar y analizar de mejor manera el experimento principal.

En las dos secciones experimentales las muestras se calentaron utilizando un plan de calentamiento que comienza con una etapa de secado a 105 °C y luego se calienta la muestra hasta 950 °C en una atmósfera de nitrógeno y se registra la pérdida de masa (los detalles del plan de calentamiento y flujo de nitrógeno se presentan en las secciones correspondientes). Para presentar los resultados de las dos secciones experimentales se muestra la pérdida de masa en porcentaje y se toma como 100% la masa de la muestra después del proceso de secado a 105 °C y se sustrae del resultado el contenido de cenizas, de esta manera se normalizan los resultados obtenidos de las pruebas utilizando el parámetro W que representa el porcentaje de masa de la muestra en el pellet libre de agua y cenizas. Para calcular el parámetro W se utiliza la ecuación 4-12, en donde m_r es la masa registrada por los instrumentos, m_s es la masa de la muestra libre de agua, A_d es el porcentaje de ceniza en base seca del cuesco (calculado en la sección 4.1.5).

$$W = \frac{100m_r - m_s A_d}{m_s(100 - A_d)} \cdot 100 \quad (4-12)$$

Pruebas preliminares de pirólisis

En los experimentos preliminares se tomaron fragmentos con un diámetro promedio de 3 mm de los pellets realizados en el experimento principal. Estas muestras se analizaron en un equipo de termogravimetría Mettler toledo TGA 1 ubicado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá (LIQ). Se corren las pruebas con la tasa de calentamiento ya mencionada de 10 K/min y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min a condiciones ambientales, se seleccionó este flujo basado en la experiencia adquirida en el uso de este equipo para proyectos anteriores. En la Figura 4-6 se muestra una descripción detallada del programa de calentamiento utilizado.

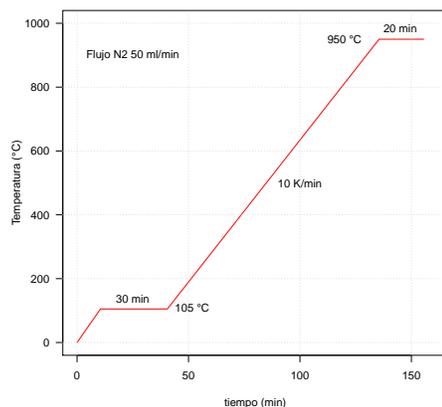


Figura 4-6. Descripción gráfica del programa de calentamiento utilizado en el Laboratorio de Ingeniería Química.

Evaluación térmica del experimento principal

Para evaluar el comportamiento térmico de los pellets completos, se llevaron a cabo pruebas en la termobalanza del laboratorio BIOT descrita en la Figura 4-8. Como tamaño de muestra se utilizaron dos pellets completos cada uno proveniente de una réplica diferente con el objetivo de intentar disminuir el error por la variación entre réplicas. Se utilizaron los parámetros descritos en la Figura 4-7.

Debido a que como se puede observar en la Figura 4-8 el nitrógeno fluye en la misma dirección del peso de la muestra, el crisol experimenta una fuerza de arrastre debida al flujo que

de no ser tenida en cuenta conllevaría a un error en la medición de la pérdida de masa de la muestra. Para cuantificar el efecto del arrastre se ejecuta una prueba en el equipo utilizando la misma tasa de calentamiento y flujo que se utilizará en todas las pruebas pero sin muestra, en la cual se registra el peso que reporta la balanza durante la prueba. De esta manera se cuantifica el efecto del arrastre y se descuenta este efecto al reportar los resultados de las pruebas.

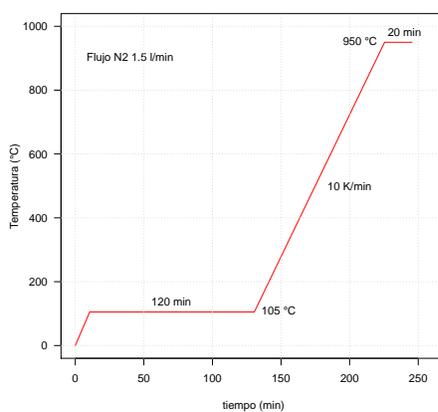


Figura 4-7. Descripción gráfica de la tasa de calentamiento utilizada en el equipo de termogravimetría del Grupo BIOT.

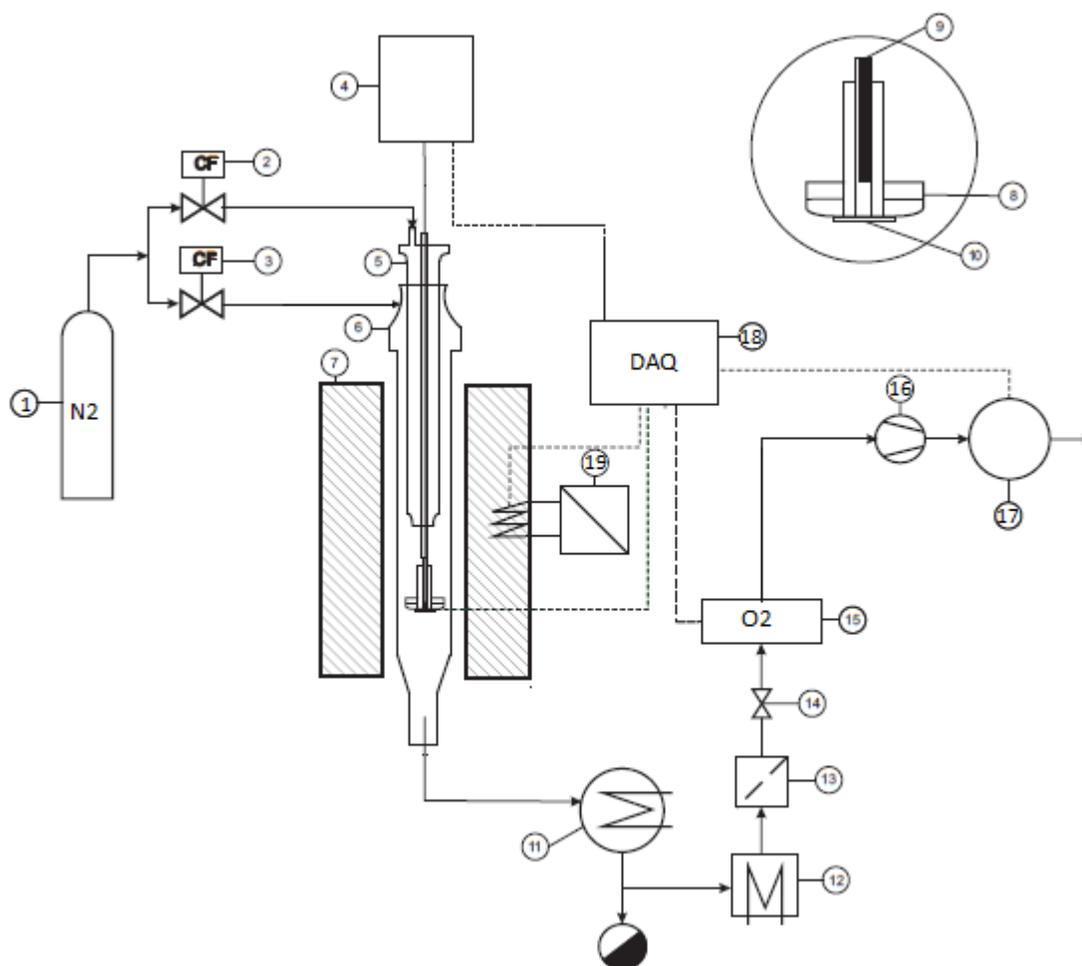


Figura 4-8. Equipo de termogravimetría empleado para la realización de la pirólisis [26].
 1) bala de nitrógeno gado industrial, 2) válvula de control de fujo, 3) válvula de control de flujo, 4) balanza, 5) tapa, 6) reactor, 7) horno, 8) crisol, 9) termocupla, 10) soporte crisol, 11) intercambiador de calor, 12) intercambiador de calor, 13) filtro de lana de vidrio, 14) válvula de control de flujo manual, 15) analizador en continuo de oxígeno, 16) bomba de vacío, 17) medidor de flujo en continuo, 18) sistema de adquisición de datos, 19) sistema de control de temperatura.

5. Resultados

El presente capítulo se muestran todos los resultados obtenidos durante el transcurso de la ejecución del proyecto. Se comienza con la muestra de la información recolectada en las etapas preliminares en donde se llevaron a cabo una serie de experimentos encaminados a familiarizarse con los equipos y la elaboración de pellets de cuesco de palma como también indagar sobre el efecto que tienen los factores de elaboración de pellets sobre la durabilidad de los pellets y la presión de peletizado. Esta etapa preliminar cumple además una función muy importante ya que con los equipos utilizados en este proyecto no es posible realizar pellets con algunos niveles de los parámetros seleccionados, por lo tanto fue necesario antes de ejecutar el experimento principal determinar el rango de variación de los parámetros en los cuales es viable realizar pellets con estos equipos. Por último se muestran los resultados obtenidos al ejecutar el experimento principal en donde se muestra de manera más formal la relación entre los parámetros de elaboración de los pellets y el comportamiento mecánico y térmico de los mismos.

5.1. Experimentos preliminares

Antes de diseñar y ejecutar los experimentos principales que determinarán de manera estadísticamente significativa la influencia de los parámetros de elaboración seleccionados, se ejecutaron una serie de experimentos con el objetivo de familiarizarse con la máquina y los factores de elaboración de los pellets. Los resultados de estos experimentos se describen a continuación.

5.1.1. Exploración inicial

Se llevaron a cabo una serie de experimentos en la peletizadora con el objetivo de familiarizarse con la máquina y el proceso de peletizado. Esta exploración inicial se ejecuta sin la intención de presentar resultados estadísticamente significativos, el objetivo de estos experimentos es familiarizarse con el proceso y los parámetros de elaboración de pellets. Un resumen de la información recolectada en esta exploración se explica a continuación.

Flujo de material en los canales

Al analizar los datos recolectados por el sistema de adquisición de datos con las posiciones y respectivas presiones del émbolo se comenzó a observar un patrón repetitivo en las pruebas. En la Figura 5-1 se puede ver la forma típica del comportamiento de la presión de peletizado que experimenta la biomasa durante una prueba. Si bien la forma específica de esta gráfica depende de varios factores que se mencionarán más adelante, durante todas las pruebas (sin contar las pruebas fallidas en las que el émbolo se traba antes de que logre salir todo el material por los canales) se observa que a medida que se mueve el émbolo la presión primero aumenta rápidamente hasta llegar a un máximo local, luego disminuye un poco antes de comenzar a aumentar de nuevo hasta un máximo en el cual se mantiene constante y por último se dispara hasta la máxima presión de la máquina al llegar al final de la carrera (225 mm). Este comportamiento se puede dividir en tres etapas que se relacionan con el fenómeno físico que ocurre durante la formación del pellet. Estas etapas son compresión, extrusión y estabilización.

Durante la compresión el émbolo presiona la biomasa contra el dado pero no ejerce la suficiente presión para que esta entre a los canales, la energía del émbolo se utiliza entonces para comprimir la biomasa y a medida que se reduce el volumen va aumentando la presión. En la etapa de extrusión la presión a la que está sometida la biomasa es lo suficientemente grande para lograr que esta comience a fluir por los canales. El pico de presión y el valle al inicio de la etapa de extrusión puede deberse a que en el pico la biomasa alcanza su punto máximo de compresión, justo después esta comienza a fluir por los canales del dado por lo que hay un aumento súbito del volumen de la biomasa y esto causa la caída en la presión después del pico. A medida que la etapa de extrusión continúa, la biomasa sigue entrando a los canales, debido a la presión a la que está sometida hace fuerza contra las paredes del canal lo que genera resistencia al flujo debido a la fricción, esto obliga a que el nuevo material que entra al canal deba vencer esta resistencia, por lo que entra al canal a una presión mayor lo que ocasionará que esta biomasa que entra a una mayor presión ejerza a su vez mayor fricción cuando esté dentro del canal, por lo tanto la biomasa detrás de ésta entrará al canal con mayor presión aún y así sucesivamente la presión requerida para introducir biomasa al canal aumentará gradualmente. Evidencia de este fenómeno descrito se puede ver en la Figura 5-2 que muestra un pellet de una prueba fallida en la que el émbolo se trabó antes de llegar al final de la carrera. El gradiente de presión al que estuvo sometido el pellet en el canal se puede ver en el pellet donde los segmentos de biomasa que entraron al canal primero con una presión menor (derecha de la imagen) se ven más sueltos que el final del pellet que se ve muy compacto. Este proceso en el que la presión aumenta gradualmente debido a la fricción continúa hasta que se llega a la tercera etapa en la que se alcanza una presión estable y el émbolo extruye la biomasa restante en la recámara a una presión relativamente constante (estabilización).

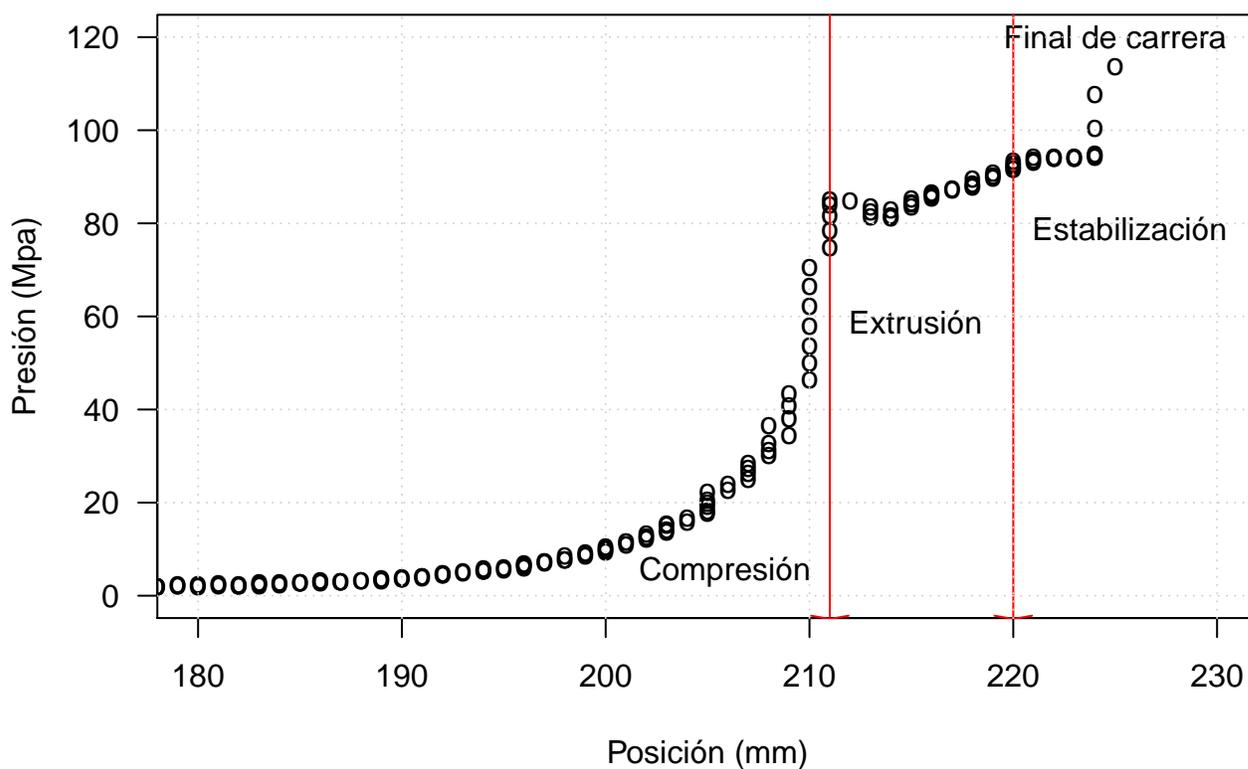


Figura 5-1. Comportamiento de la presión de peletización en donde se muestran las tres etapas del proceso.

Tamaño de muestra

Si no se carga suficiente material a la máquina para que la presión de extrusión se estabilice los pellets fabricados tendrán gradientes de compactación. Por lo que lo ideal es cargar la máquina con la mayor cantidad de material posible para garantizar que haya suficiente material en la recámara y así llegar al estado estable.

Durante las pruebas preliminares se encontraron pruebas en las que el émbolo se trababa antes de que saliera rebaba por el dado. Una de las maneras en las que se intentó lograr que el material extruyera fue cargando menos material a la recámara con el objetivo de reducir las pérdidas debidas a la fricción del material con las paredes de la recámara y por la compresión del material. Si bien disminuyendo la cantidad de material cargado se logró hacer que un



Figura 5-2. Pellet parcial.

poco más de material entrara a los canales, nunca se logró que extruyera por completo. Por lo tanto se decidió llenar la recámara al máximo y esto se logró utilizando 50 g de material para todas las pruebas.

Humedad

Para lograr diferentes niveles de humedad se agregó agua a la muestra como se describe en la sección 4.3. Se encontró que el efecto de adicionar agua a la muestra solo mostraba resultados si se dejaba reposar la muestra por varias horas. Experimentos en los que se dejaron las muestras por más de 48 horas después de adicionar el agua mostraban crecimientos de hongos, por lo que se decidió dejar reposar las muestras por 24 horas para evitar que la descomposición de la biomasa por la acción de organismos vivos influenciara los resultados de las pruebas.

En la exploración preliminar al variar la humedad de la muestra se puede ver que a medida que se aumenta la humedad de la muestra se necesita menor presión para extruir la biomasa. Cuando se realizan pellets con una humedad mayor al 20 %, independientemente del tamaño de grano o temperatura utilizado, los pellets que se fabrican son extremadamente frágiles y se desmoronan con facilidad. Más información detallada sobre el efecto de la humedad se puede ver en la sección 5.1.2.

Tamaño de grano

Los datos obtenidos en la exploración preliminar en la que se intentó evaluar el efecto del tamaño de grano muestran que a medida que se incrementa el tamaño de grano se aumenta la presión necesaria para hacer extruir la biomasa. Los resultados mostraron que no fue posible realizar pellets de una calidad aceptable en la máquina peletizadora disponible con los tamaños de granos mayores a 0,5 mm.

Aglomerante

Una de las principales preguntas que se esperaba responder en esta exploración preliminar es si era posible realizar pellets sin aglomerante. Basado en los resultados observados se encontró que si es posible realizar pellets de cuesco de palma en esta máquina peletizadora sin el uso de aglomerantes.

Temperatura

Inicialmente se probó peletizar el material a temperatura ambiente para fijar esta temperatura como el nivel más bajo de temperatura de peletización, pero solo se logró que la biomasa fluyera por los canales para el tamaño de grano más pequeño de entre 0,17 y 0,15 mm, por lo que se descartó esta temperatura ya que a esta temperatura sería imposible evaluar varios niveles de tamaños de granos o humedades. Esto hizo necesario realizar experimentos en los que se subió la temperatura de la camisa y se comenzó a precalentar la biomasa antes de introducirla a la recámara, lo cual mostró buenos resultados.

Para determinar si la temperatura de la camisa o la de la muestra ejercía una mayor influencia en la facilidad con que fluye la biomasa en el proceso de extrusión, se diseñó un experimento factorial 2^2 con dos réplicas. Los parámetros fijos utilizados se pueden ver en la Tabla 5-1. Se seleccionan dos niveles para la temperatura de la camisa (T_c : 100 y 55 °C) y dos niveles para la temperatura de la muestra (T_m : 90 y 50 °C) cada parámetro con dos réplicas. Se decidió que el nivel máximo de la temperatura de la muestra debía ser menor a la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica de bogotá (aproximadamente 93 °C) para evitar que el efecto de que el agua contenida en las muestras se evaporara rápidamente por la acción del calentamiento tuviera un efecto no previsto sobre las variables de respuesta y enmascarara el efecto de la temperatura de la muestra.

Tamaño de grano (mm)	Humedad (%)
0,5 a 0,25	10,3

Tabla 5-1. Parámetros fijos utilizados para la realización del experimento.

Para medir la resistencia al flujo de la biomasa, en los experimentos principales se tomó como variable de respuesta la presión registrada para hacer fluir la biomasa por los canales, pero como en algunos experimentos ejecutados en este numeral la biomasa se atascó antes de llegar al final de carrera es imposible utilizar la presión de peletizado como variable de respuesta. Por esta razón con el objetivo de evaluar la capacidad de fluir de la biomasa en este numeral se tomó como variable de respuesta la última posición del émbolo, cabe aclarar

que el final de la carrera del émbolo se encuentra en 225 mm. Los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 5-2. Se puede observar en los datos, que independientemente de la temperatura de la camisa, sólo se llegó al final de la carrera en los experimentos con la temperatura de la muestra alta.

	T_m alta		T_m baja	
T_c alta	222	225	218	218
T_c baja	225	223	217	216

Tabla 5-2. Últimas posiciones del émbolo en las pruebas de peletización.

Se ejecutó un análisis de varianza utilizando la herramienta R y se encontraron los valores p mostrados en la Tabla 5-3. Se puede observar que el único factor con un nivel de significancia menor a 0,05 es la temperatura de la muestra por lo que se concluye que es este el único parámetro significativo. Se decidió entonces mantener fija la temperatura de la camisa en 100 °C para las pruebas realizadas después de ejecutar este experimento.

Factor	valor p
T_c	0,62131
T_m	0,00225
$T_m:T_c$	0,3452

Tabla 5-3. Valores p para los factores temperaturas de camisa y temperatura de muestra.

En experimentos donde se intentó subir la temperatura de la muestra por encima de 100 °C se necesitaba dejar la muestra en el horno por un tiempo considerablemente mayor con respecto a temperaturas menores y era muy evidente que había una pérdida de humedad significativa durante el proceso. La evaporación del agua dificultaba el subir la temperatura a un valor superior a 100 °C por lo que se decidió realizar las pruebas hasta una temperatura de 90 °C para evitar que la humedad saliendo del grano enmascarara el verdadero efecto de la temperatura. Se encontró que a temperaturas mayores se requiere menor presión para extruir la biomasa.

5.1.2. Determinación del rango de variación de los parámetros

Luego de dejar a punto tanto la máquina como la metodología de elaboración y evaluación de los pellets. Se utilizó la información recolectada en la exploración anteriormente mencionada de los parámetros de procesos para ejecutar un experimento simple con el objetivo de determinar el rango de variación de los parámetros con los cuales se pueden producir pellets en la máquina peletizadora del laboratorio.

Se diseñó entonces un experimento explorativo con combinaciones de parámetros para de esta manera recolectar información que permita decidir los niveles del experimento principal. Cabe aclarar que como el objetivo de la experimentación en esta sección es sólo explorar combinaciones de la parámetros para identificar los rangos de variación en los que se pueden elaborar pellets, no se realizaron réplicas de los experimentos para de esta manera tener suficiente materia prima con la que ejecutar el experimento principal el cual si posee varias réplicas.

De la exploración inicial se conoce que los factores más influyentes son el tamaño de grano y la humedad, por lo que se seleccionarán diferentes niveles de estos factores y se dejará la temperatura de la muestra fija. Se eligieron como variables de respuesta la durabilidad de los pellets y la presión máxima alcanzada. Se evaluaron dos niveles de tamaño de grano (G: 0,5 - 0,25 y 0,17 - 0,15) que fueron los niveles con los que se logró producir pellets en la máquina utilizada. Para la humedad se ejecutaron pruebas comenzando con el tamaño de grano más pequeño sin adición de agua y se ejecutaron niveles adicionales al agregar 1 g de agua hasta que se llegó a un punto en el que la calidad de los pellets era inaceptable ya que presentaban grietas y eran muy quebradizos como se puede ver en la Figura 5-5. Esto dio doce niveles de humedad (H: 7,02, 8,11, 9,23, 10,38, 11,54, 12,73, 13,93, 15,15, 16,38, 17,62, 18,87, 20,12), con el tamaño de grano mayor se ejecutaron las pruebas con los mismos doce niveles de humedad.

Cuando el émbolo llega al final de la carrera en una prueba se reporta como presión máxima la presión registrada por los instrumentos a 2 mm antes del final de la carrera con el objetivo de asegurar que la presión registrada en ese punto es debido a la resistencia que opone la biomasa a fluir por los canales y no porque el émbolo ha llegado al final de la carrera. El sensor de posición tiene una precisión de más o menos 1 mm por lo tanto 2 mm antes del final de la carrera es la posición donde se tiene la absoluta certeza de que el émbolo no ha llegado al final de la carrera. Cuando no se alcanza a extruir toda la biomasa y el sistema se traba, se reporta la máxima presión alcanzada en la máxima posición alcanzada. En la Tabla 5-4 se pueden ver los parámetros fijos de la prueba en donde se muestra la temperatura de la camisa, la temperatura de la muestra y el tiempo de residencia en el horno para subir la temperatura de la muestra.

T_c (°C)	T_m (°C)	Tiempo en horno (s)
100	90	60

Tabla 5-4. Parámetros fijos utilizados para la realización del experimento.

Con el tamaño de grano mayor no se logró realizar pellets con humedades menores a 9% por lo que los resultados de esas pruebas no se muestran. El comportamiento de la presión se puede ver en la Figura 5-3 y el de la durabilidad en la Figura 5-4. Se puede observar una clara tendencia en la que a medida que aumenta la humedad de la muestra disminuye tanto la durabilidad de los pellets como la presión de peletizado. Se debe recordar que como se dijo en la sección 4.4.1 la metodología de evaluación de la durabilidad en esta sección es diferente a la utilizada en el experimento principal, se puede ver en la Figura 5-4 que la respuesta de la durabilidad tiene mucha variabilidad, esta fue la principal motivación para seleccionar una nueva metodología de evaluación de la durabilidad en los experimentos principales, y como se mostrará más adelante, en el experimento principal se encontraron tendencias más definidas con mucha mejor repetibilidad. Por ejemplo, pareciera que en la Figura 5-4 hubiera un aumento repentino de la durabilidad en humedades mayores a 17%, pero en realidad era muy evidente al observar los pellets que no había una mejora en la durabilidad si no mucha variabilidad en la respuesta de la variable. Al refinar la metodología de evaluación de la durabilidad este comportamiento no se volvió a encontrar.

Basado en los resultados de la exploración mostrada en esta sección se decidieron los niveles de los parámetros que serán utilizados en el experimento principal. Los dos niveles (G : 0,5 - 0,25 y 0,17 - 0,15 mm) producen pellets en la máquina con las condiciones utilizadas y se alcanza a observar una diferencia apreciable de comportamiento entre los niveles por lo que se utilizarán estos niveles. Para poder ver diferencias significativas en el comportamiento de los pellets se deben utilizar diferencias de temperaturas de más de 20 °C, por lo que se utilizarán solo dos niveles de temperatura una mayor de 90 °C (tiempo en horno de 35 s) que es la mayor temperatura alcanzada en los experimentos con la que no se tiene una pérdida significativa de agua durante el proceso de calentamiento y para el nivel de temperatura menor se consideró utilizar la temperatura ambiente pero se descartó ya que esto es un escenario poco realista ya que debido a la fricción entre las partículas y las paredes siempre se observará un incremento en la temperatura en un proceso industrializado, además al someter un nivel de temperatura al proceso de calentamiento y otro no podría suceder que haya un efecto por el proceso de calentamiento y no por la temperatura de la muestra, entonces se decidió utilizar como nivel mínimo un tiempo de residencia en el horno de 5 s que resultó en una temperatura de muestra de 30 °C.

Para la humedad se seleccionó el nivel máximo como la humedad a la que se encuentra la

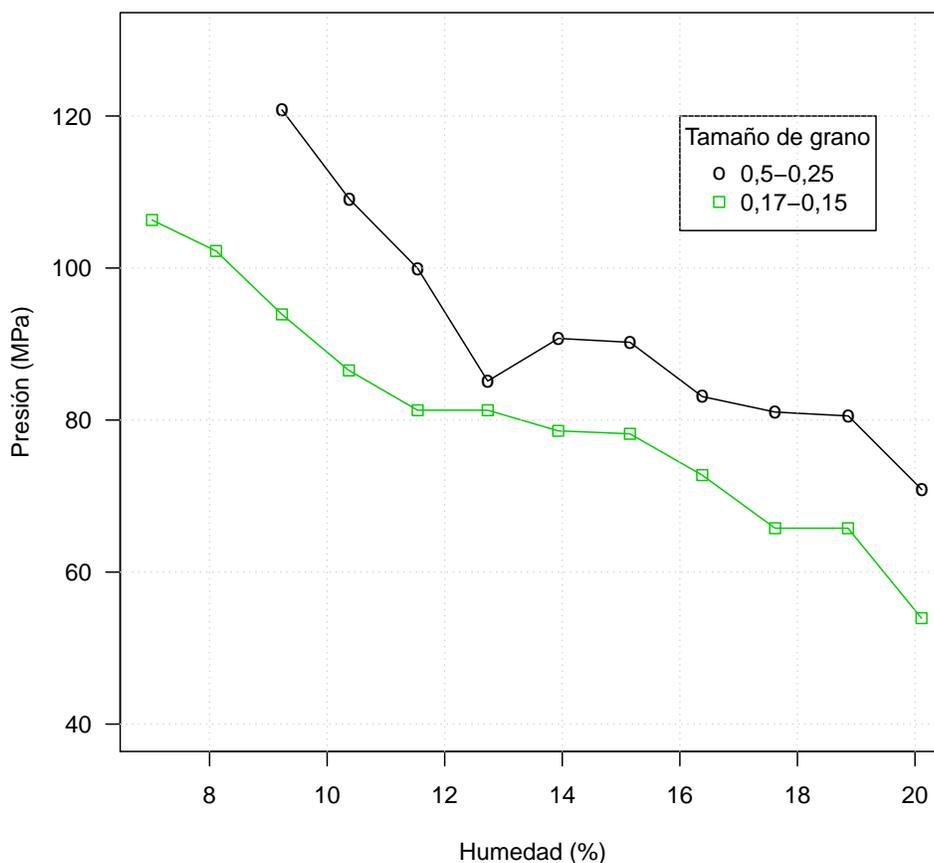


Figura 5-3. Comportamiento de la presión de pelletizado en las pruebas preliminares.

menor durabilidad que fue con 17% de humedad y para el nivel inferior se buscó la menor humedad a la cual se pudieran elaborar pellets con las condiciones más desfavorables de los demás parámetros, de esta manera se garantiza que para todas las demás combinaciones de parámetros se podrán elaborar pellets y la máquina no se trabará durante la prueba. Para seleccionar estos parámetros se buscaran las condiciones que den la mayor presión de pelletizado ya que esta es la limitante para poder elaborar pellets en la máquina utilizada. Se puede ver en la Figura 5-3 que el tamaño de grano menor da la presión de pelletizado mayor y en la Tabla 5-2 se encuentra que la temperatura menor da la capacidad de fluir menor. Por lo tanto se ejecutaron una serie de pruebas con el tamaño de grano mayor a la temperatura menor y se varió la humedad hasta encontrar la menor humedad con la que se pudieran elaborar pellets, la cual fue 11,5%. Ya que se ve que la humedad tiene un efecto significativo sobre la presión de pelletizado y la durabilidad, además de los niveles alto y bajo se decidió agregar dos niveles intermedios para observar el efecto de la humedad de la

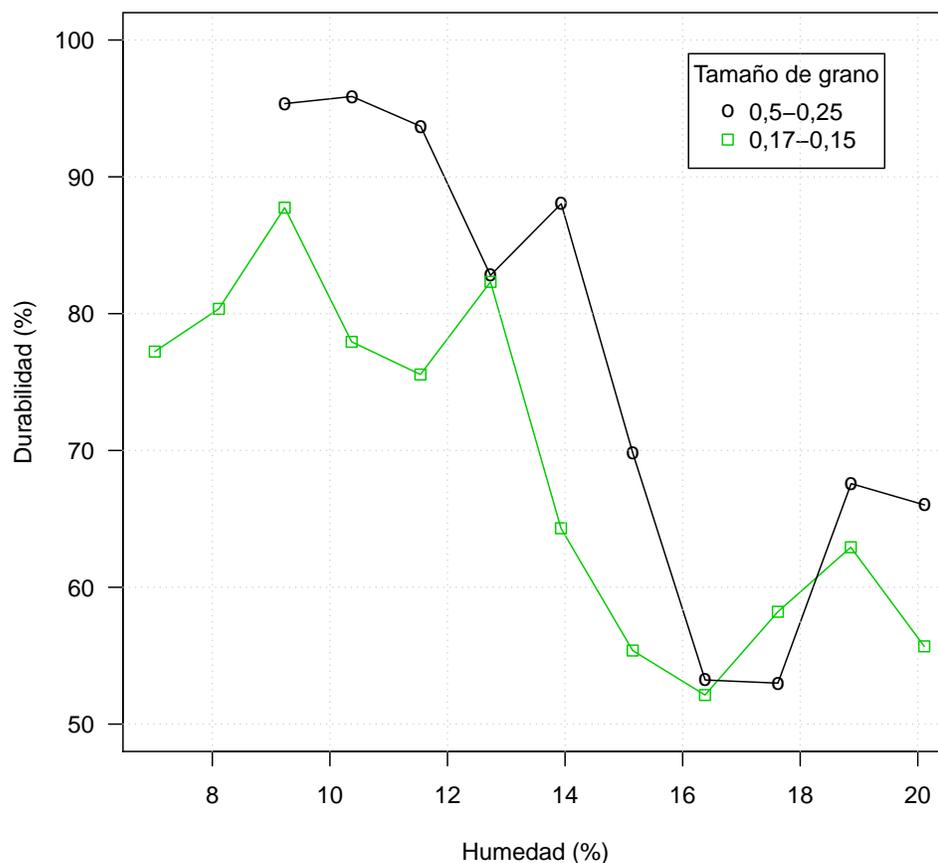


Figura 5-4. Comportamiento de la durabilidad en las pruebas preliminares.

muestra de manera gradual. Para el experimento principal se decidió entonces utilizar los niveles de humedad (H: 11,5, 13,3, 15,3 y 17 %).

5.2. Experimento principal

En la experimentación preliminar se logró familiarizar con el proceso de peletizado, se determinaron los parámetros relevantes a la durabilidad, se seleccionaron rangos de variación de estos parámetros en los que se lograron realizar pellets y se refinó la metodología tanto de elaboración como de evaluación de pellets. Basados en la información recolectada en la experimentación preliminar se diseñó un experimento para mostrar el comportamiento observado anteriormente pero con la suficiente rigurosidad estadística. Se diseñó un experimento factorial con dos niveles de tamaño de grano (G: 0,5 - 0,25 y 0,17 - 0,15 mm), dos



Figura 5-5. Pellets realizados con un tamaño de grano de 0,5 a 0,25 mm y una humedad de 20,12 %.

niveles de temperatura de muestra (T_m : 90 y 30 °) y cuatro niveles de humedad (H: 11,5, 13,3, 15,3 y 17 %). Cada combinación de los factores se ejecutó con 3 réplicas (los resultados numéricos de todas las pruebas ejecutadas del experimento principal se pueden consultar en el Anexo A). El experimento se ejecutó y los pellets producidos fueron caracterizados mecánica y térmicamente, los resultados obtenidos de esta experimentación se muestran a continuación.

5.2.1. Evaluación mecánica

En esta sección se presentan los resultados del experimento principal sobre el comportamiento mecánico de los pellets. En la Tabla 5-5 se muestra el resultado de los análisis de varianza de los factores y sus interacciones sobre la durabilidad, presión de peletizado y densidad a granel. Se puede observar en la tabla que todos los factores y sus interacciones, exceptuando al efecto de la combinación de la temperatura de muestra con el tamaño de grano para la presión, tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la presión de pelletización, durabilidad y densidad a granel de los pellets (asumiendo una significancia de 0.05). Específicamente sobre la durabilidad de los pellets el experimento principal corrobora con rigurosidad estadística las sospechas encontradas en la exploración inicial de que la humedad de la muestra tiene el mayor efecto sobre la durabilidad de los pellets, lo cual se puede apreciar en la tabla, ya que este parámetro tiene el menor valor p de todos. En las siguientes secciones se describen en detalle los resultados encontrados sobre estas variables de respuesta.

Presión de peletizado

Para mostrar el efecto que tienen los parámetros seleccionados sobre la presión de pelletizado, se elaboró la Figura 5-6 en donde cada marcador representa el promedio de las réplicas para cada combinación de parámetros, las barras de error se dibujaron trazando una línea del

Factor	valor p		
	Durabilidad	Presión	Densidad
T_m	5,108e-13	2,2e-16	0,026797
G	0,0019	2,2e-16	2,870e-08
H	2,2Ee-16	2,2e-16	1,164e-13
T_m :G	1,009e-5	0,74563	0,003541
T_m :H	0,0013	2,200e-11	0,044995
G:H	0,0019	0,01032	0,002138
T_m :G:H	0,019	3,851e-07	0,001236

Tabla 5-5. Valores p para los factores del experimento principal sobre la durabilidad, presión de peletizado y densidad a granel de los pellets. En donde T_m es la temperatura de la muestra, G es el tamaño de grano y H es la humedad de la muestra.

punto menor al mayor entre réplicas. Los nombres en la leyenda representan los dos niveles de temperatura Alto = H y Bajo = L (línea roja y azul respectivamente), y los dos niveles de tamaño de grano 17 = tamaño de grano menor y 25 = el tamaño de grano mayor (línea continua y discontinua respectivamente).

El análisis de varianza realizado con la herramienta R (Tabla 5-5) revela que todos los factores y en menor medida sus interacciones tienen un efecto significativo sobre la presión de peletizado de los pellets.

Se encuentra que la presión de peletizado disminuye a medida que se aumenta la temperatura de la muestra. Esto se puede explicar debido a que a mayor temperatura los polímeros que constituyen la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) se deforman más fácilmente y esto a su vez hace que la biomasa fluya más fácilmente hacia los canales del dado ya que el material opone menor resistencia a la deformación. A medida que aumenta la humedad se observa una disminución en la presión, esto puede ser debido a que el agua actúa como lubricante en la interfaz pared-partícula y partícula-partícula. La humedad de la muestra también disminuye la temperatura de transición vítrea de los polímeros que conforman la biomasa, por lo que la combinación de estos factores tiene un efecto mayor que cada uno por separado, evidencia de esto es que al observar la Tabla 5-5 se puede ver que la combinación de estos dos factores tiene un efecto mucho mayor que cualquier otra combinación de factores sobre la presión de pelletizado.

Cabe resaltar que tanto en el tamaño de grano pequeño como en el grande, las pruebas

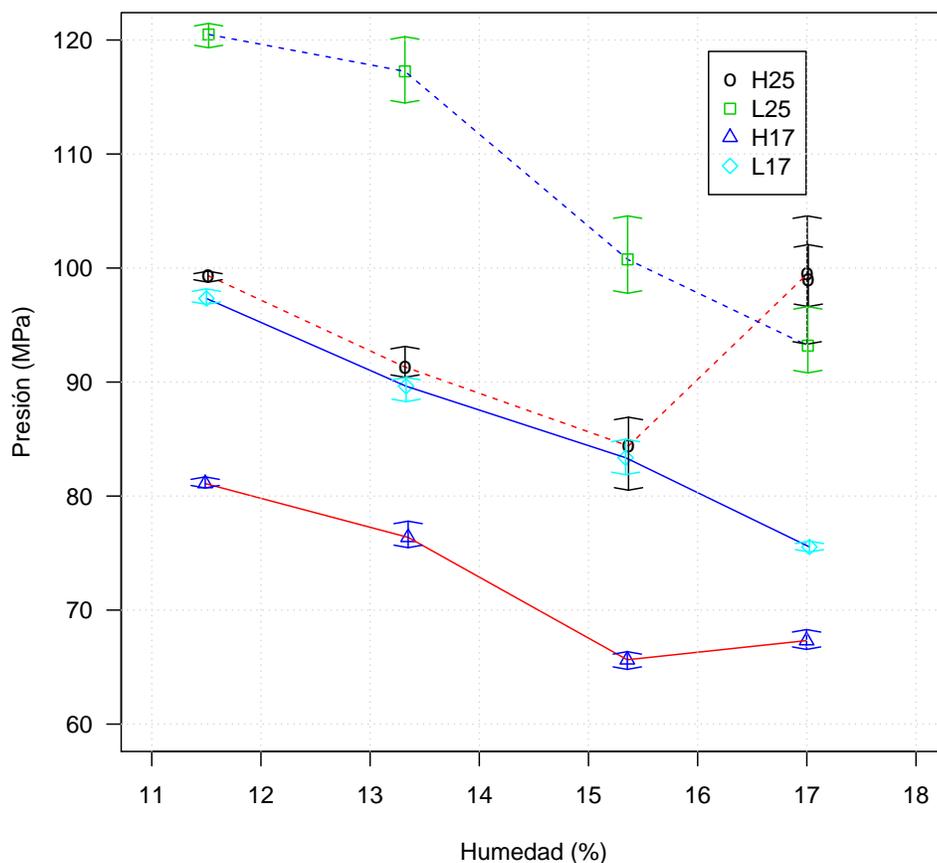


Figura 5-6. Comportamiento de la presión de peletizado del experimento principal.

con la temperatura baja y la humedad mayor tuvieron un valor que se sale de la tendencia observada. Estos puntos tienen una presión mayor a la humedad inmediatamente anterior (para su respectivo tamaño de grano y temperatura de muestra) lo cual solo ocurre para esta combinación de parámetros, por esta razón estos puntos se repitieron. Las pruebas de repetición dieron los mismos resultados por lo que se descarta que sea un error experimental. Sería muy interesante en futuras experimentaciones elaborar sobre este comportamiento no esperado observado en esta experimentación ya que este no se encontró en la literatura tampoco.

Basado en los experimentos preliminares y el experimento principal, se puede ver que a medida que se aumenta el tamaño de grano se necesita mayor presión para que fluya la biomasa por los canales. Esto contradice los resultados encontrados por Stelte et al. [94] quienes reportan que para tamaños de grano menores se obtienen presiones mayores para

mover la biomasa en los canales. Una posible explicación para la diferencia con los resultados encontrados en esta experimentación es que Stelte et al. utilizan una recámara cerrada para elaborar los pellets en la que solo se tiene en cuenta la resistencia al flujo debida a la fricción de la biomasa con las paredes del canal, pero no se tiene en cuenta la resistencia al flujo debida al cambio de sección para forzar a la biomasa a entrar a los canales del dado a la cual si está sometida la biomasa en la máquina utilizada en este estudio. En la literatura no se encontraron autores que estudiaran el efecto del tamaño de grano sobre la resistencia al flujo debida al cambio de sección pero varios autores han encontrado que manteniendo todos los demás factores fijos, a medida que se aumenta la presión de peletizado aumenta la densidad de los pellets [58, 17, 86, 21, 38, 53], por lo que se podría utilizar la densidad de los pellets como medida indirecta de la presión de peletizado. Los resultados obtenidos por Serrano et al. [85] y Bergstrom et al. [6] quienes evaluaron el efecto del tamaño de partícula sobre la densidad de los pellets utilizando máquinas pelletizadoras industriales en las cuales si está presente el efecto del cambio de sección muestran que a medida que se incrementa el tamaño de grano se aumenta la densidad de los pellets y el consumo de energía de la máquina pelletizadora, ambos indicadores de que la presión necesaria para hacer fluir la biomasa por los canales aumenta. Esto corrobora los resultados encontrados en esta investigación en la que se encuentra una relación directamente proporcional entre el tamaño de grano y la presión de pelletizado. El hecho de que al tener en consideración solo el efecto de la fricción de la biomasa con las paredes del canal se encuentre que la presión disminuye al aumentar el tamaño de grano y que ocurra lo opuesto al tener en cuenta el efecto combinado de la reducción de área y la fricción con las paredes del canal sugiere que la reducción de área tiene un efecto mayor sobre la presión de pelletizado que el de la fricción con las paredes.

Durabilidad de los pellets

Para mostrar el efecto que tienen los parámetros seleccionados sobre la durabilidad de los pellets, se elaboró la Figura 5-7 en donde cada marcador representa el promedio de las réplicas para cada combinación de parámetros, las barras de error se dibujaron trazando una línea del punto menor al mayor entre réplicas. Los nombres en la leyenda representan los dos niveles de temperatura Alto = H y Bajo = L (línea roja y azul respectivamente), y los dos niveles de tamaño de grano 17 = tamaño de grano menor y 25 = el tamaño de grano mayor (línea continua y discontinua respectivamente).

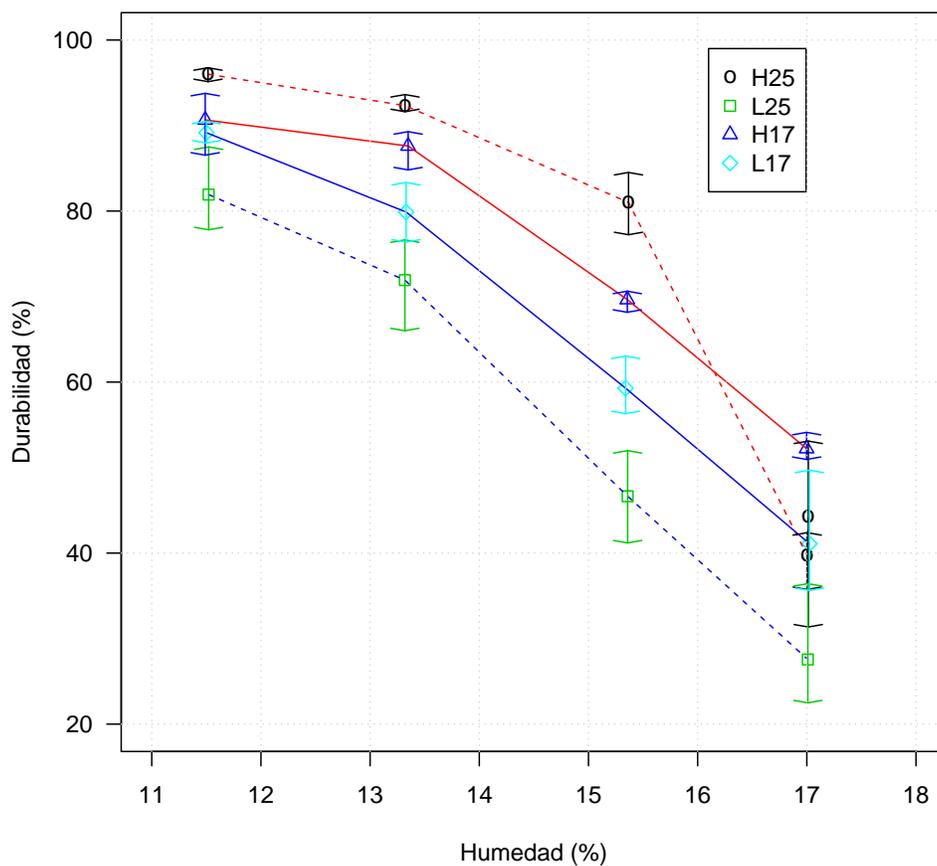


Figura 5-7. Comportamiento de la durabilidad del experimento principal.

El análisis de varianza realizado con la herramienta R mostrado en la Tabla 5-5 revela que todos los factores y sus interacciones tienen un efecto significativo sobre la durabilidad de los pellets, especialmente la humedad de la muestra.

La literatura sobre el efecto de la humedad muestra que a medida que se aumenta la humedad de la muestra se mejora la durabilidad de los pellets hasta llegar a un máximo después del cual esta comienza a disminuir. Al ver los resultados de estos experimentos se puede concluir que como solo se observa que la durabilidad disminuye al aumentar la humedad en el rango de parámetros ejecutados, el máximo de durabilidad se debe encontrar al realizar pellets con una humedad menor a la utilizada en estos experimentos, lo cual es imposible de evaluar en la máquina utilizada ya que al ejecutar experimentos con una humedad menor la biomasa se trababa en el dado al no tener la suficiente presión para obligarla a fluir por los canales del dado. De la misma manera como se había comentado en la sección de la presión de pelletizado, la combinación de factores en los que se tiene la máxima humedad, máxima temperatura y menor tamaño de grano, presenta un comportamiento que se sale del esperado, esta combinación de parámetros se repitió para descartar que el comportamiento observado se debiera a un error experimental, no se encuentra información sobre este comportamiento en la literatura, por lo que los datos recolectados en esta experimentación pueden servir como punto de partida para futuras investigaciones que lo expliquen.

El refinamiento de la metodología de evaluación de la durabilidad permite ver que hay un aumento en la durabilidad a medida que aumenta la temperatura de la muestra que no se veía claramente en las pruebas preliminares. Es claro ahora que la temperatura de la muestra tiene un efecto positivo en la durabilidad de los pellets. Esto se puede deber como se mencionó en la sección 3.2 a que la temperatura tiene un efecto sobre los polímeros que constituyen la biomasa (como celulosa, hemicelulosa y lignina) permitiendo que se deformen más fácil, lo cual tiene un efecto favorable en la aglomeración de las partículas.

Según la literatura a menores tamaños de grano se deberían tener pellets con mejor durabilidad ya que estos tienen un área superficial mayor lo cual favorece el proceso de aglomeración. Varios autores utilizando máquinas con dados cerrados han encontrado evidencia de esto en sus resultados [14, 48], pero otros autores utilizando máquinas de pelletizado industrial han encontrado resultados similares a los observados en este proyecto en el que los pellets con mejor calidad son los elaborados con el tamaño de grano más grande [81, 102, 99], aunque los autores reportan que no en un incremento significativo. Una posible explicación de los resultados observados puede ser que en el montaje experimental ejecutado en las pruebas de este proyecto, la presión de pelletizado depende de los demás parámetros de proceso incluyendo el tamaño de grano, y a medida que se disminuye el tamaño de grano la presión de pelletizado disminuye. Como se explicó anteriormente en la sección de presión de pelletizado del experimento principal 5.2.1, la presión tiene un efecto directamente proporcional a la durabilidad de los pellets [1, 14], por lo que el efecto observado aquí en el que disminuye la durabilidad de los pellets al disminuir el tamaño de grano probablemente no sea debido a la disminución del tamaño de grano si no a la disminución en la presión de pelletizado o a la interacción de estos dos factores. Tiene sentido entonces encontrar trabajos en la literatura

con los mismos resultados obtenidos aquí en procesos de pelletizado industrial que tienen dados abiertos, en los cuales los efectos del tamaño de grano y presión compiten.

Densidad a granel

En la Figura 5-8 se muestra el efecto que tienen los parámetros seleccionados sobre la densidad a granel de los pellets, en donde cada marcador representa el promedio de las réplicas para cada combinación de parámetros, las barras de error se dibujaron trazando una línea del punto menor al mayor entre réplicas. Los nombres en la leyenda representan los dos niveles de temperatura Alto = H y Bajo = L (línea roja y azul respectivamente), y los dos niveles de tamaño de grano 17 = tamaño de grano menor y 25 = el tamaño de grano mayor (línea continua y discontinua respectivamente).

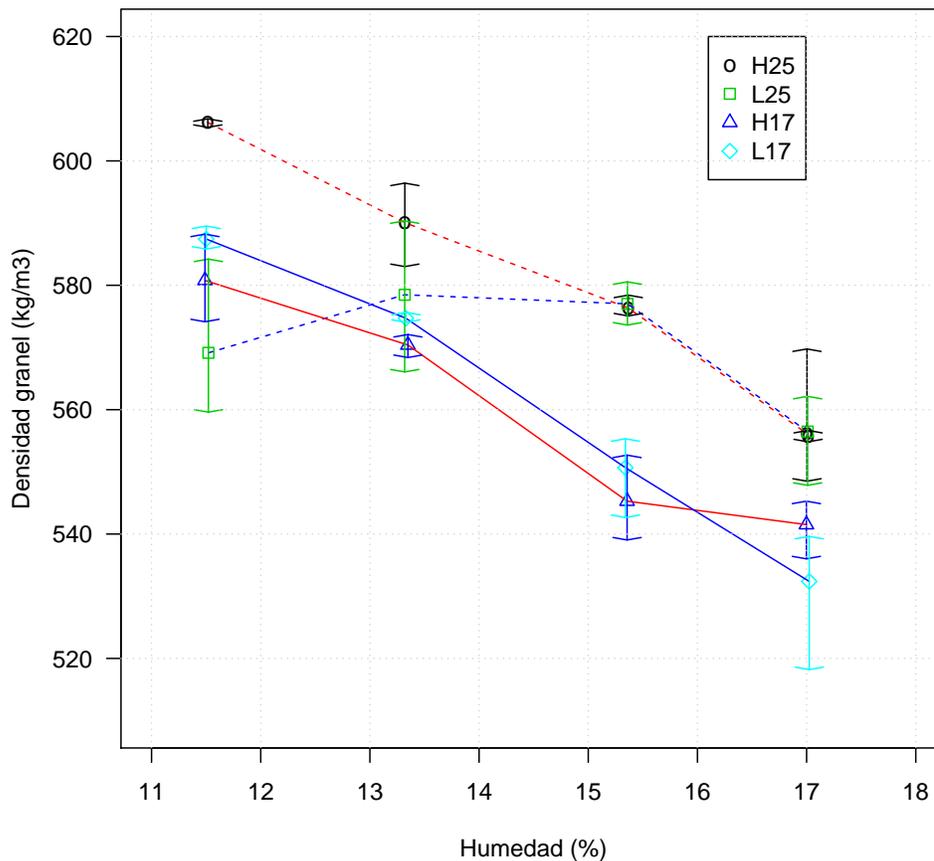


Figura 5-8. Comportamiento de la densidad a granel del experimento principal.

Se puede observar que la densidad a granel tiene un comportamiento similar al de la presión de peletizado, lo cual es de esperar ya que la presión de peletizado es la directamente encargada de compactar la biomasa. Aunque no se encuentra una tendencia clara, lo cual sugiere que el error encontrado se debe a la metodología empleada debido a que no se poseen tamaños

de muestra suficientemente grandes para ejecutar pruebas de densidad a granel normalizadas.

En la sección 4.1.4 se calcula la densidad a granel del cuesco sin tratar, la cual es 434,67 kg/m³. Por lo que se ve que aun con la menor densidad a granel encontrada se obtiene un aumento de la densidad con respecto al material sin tratar. Tomando como referencia la mayor densidad a granel encontrada se tiene un aumento del 139,6 %. La norma EN 14961-6 Solid biofuels — Fuel specifications and classes — Part 6: Graded nonwoody pellets especifica que para la comercialización de pellets estos deben tener una densidad a granel mayor a 600 kg/m³ por lo que los pellets producidos con la temperatura mayor y el tamaño de grano mayor podrían ser comercializados bajo norma.

Humedad de los pellets

La humedad de un combustible sólido es un valor de gran interés, por lo que se caracterizó la humedad de los pellets elaborados. Los resultados de esta caracterización se pueden ver en la Figura 5-9. Todas las muestras tuvieron una pérdida de humedad significativa en el proceso de pelletizado, lo cual es una de las ventajas del proceso de pelletizado para la comercialización de combustibles sólidos ya que es deseable tener un combustible con baja humedad. Como es de esperarse entre más elevada es la humedad de la muestra con la que se realizó el pellet mayor es la humedad de los pellets. Como referencia, la norma EN 14961-6 Solid biofuels — Fuel specifications and classes — Part 6: Graded nonwoody pellets especifica que para tener una calidad B los pellets deben tener una humedad menor al 15% mientras que para tener una calidad tipo A deben tener una humedad menor al 12%.

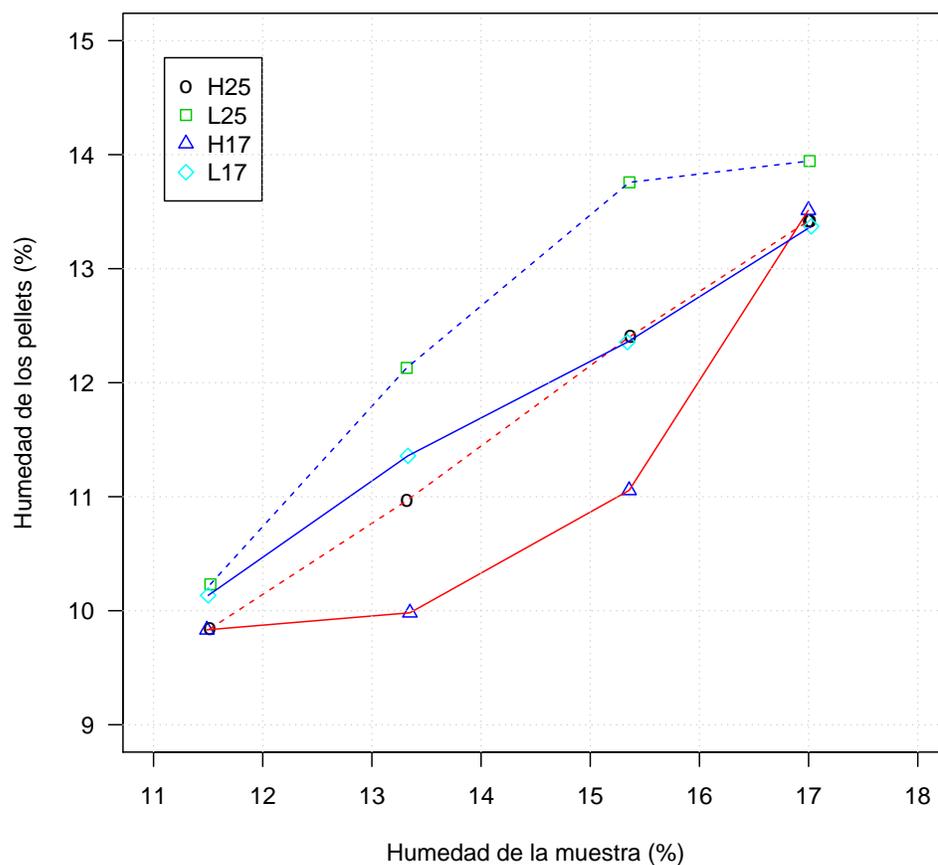


Figura 5-9. Comportamiento de la humedad de los pellets elaborados.

5.2.2. Comportamiento térmico

Para evaluar el efecto que tienen los parámetros de elaboración sobre el comportamiento térmico de los pellets se decidió hacer un análisis termogravimétrico de los pellets elaborados en el experimento principal. Como se mostró en la sección 3.4.3 este tipo de análisis es uno de los más utilizados para este fin. Para analizar los datos recolectados en la prueba se decidió utilizar como variable de respuesta solo la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura de la muestra, ya que la motivación para realizar esta caracterización es tener la suficiente información para comparar el comportamiento térmico de los pellets y así evaluar el efecto de los parámetros y niveles utilizados para su elaboración. Cabe recalcar que la motivación de realizar pirólisis en el presente trabajo es utilizar la información recolectada solo como herramienta de comparación entre pellets y de esta manera evaluar el efecto de los parámetros de elaboración de los mismos, NO se pretende estudiar de manera formal el proceso de pirólisis de los pellets de cuesco de palma o dar explicación al comportamiento observado.

Como se mencionó anteriormente la evaluación térmica se dividió en dos etapas, una preliminar y otra definitiva. El equipo utilizado para las pruebas preliminares requiere un tiempo de preparación, tiempo de ejecución y gasto de nitrógeno para cada prueba significativamente menor al equipo en el que se ejecutaron las pruebas principales con los pellets completos (ya que en el equipo utilizado para las pruebas preliminares solo se pueden evaluar muestras de tamaños menores a 4 mm), de esta manera al evaluar térmicamente en el experimento preliminar todas las combinaciones de los parámetros de elaboración de los pellets se esperaba recolectar información relevante sobre el comportamiento térmico que permitiera ejecutar y analizar de mejor manera el experimento principal.

Se efectuaron una serie de análisis termogravimétricos con los parámetros descritos en la sección 4.4.4 y los resultados se presentan a continuación.

Pruebas preliminares de pirólisis

En esta sección se ejecutarán análisis termogravimétricos de fragmentos (3 mm de diámetro en promedio) provenientes de los pellets elaborados en el experimento principal utilizando un equipo de termogravimetría encontrado en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional sede Bogotá (Los detalles del equipo y de las muestras se pueden consultar en la sección 4.4.4).

Los resultados de estas pruebas se pueden ver en la Figura 5-10. En donde el número 25 y 17 representan el tamaño de grano mayor y menor respectivamente, Las letras H y L representan la temperatura de muestra alta y baja respectivamente y los dos últimos dígitos del nombre representan la humedad de la muestra. Solo se presentan los resultados de la humedad alta

y baja sin los puntos intermedios, ya que no se observa una diferencia significativa debida a la humedad por lo que se decidió no mostrarlos por claridad. Para tener un estimado del error experimental se realizó una réplica del cuesco sin tratar.

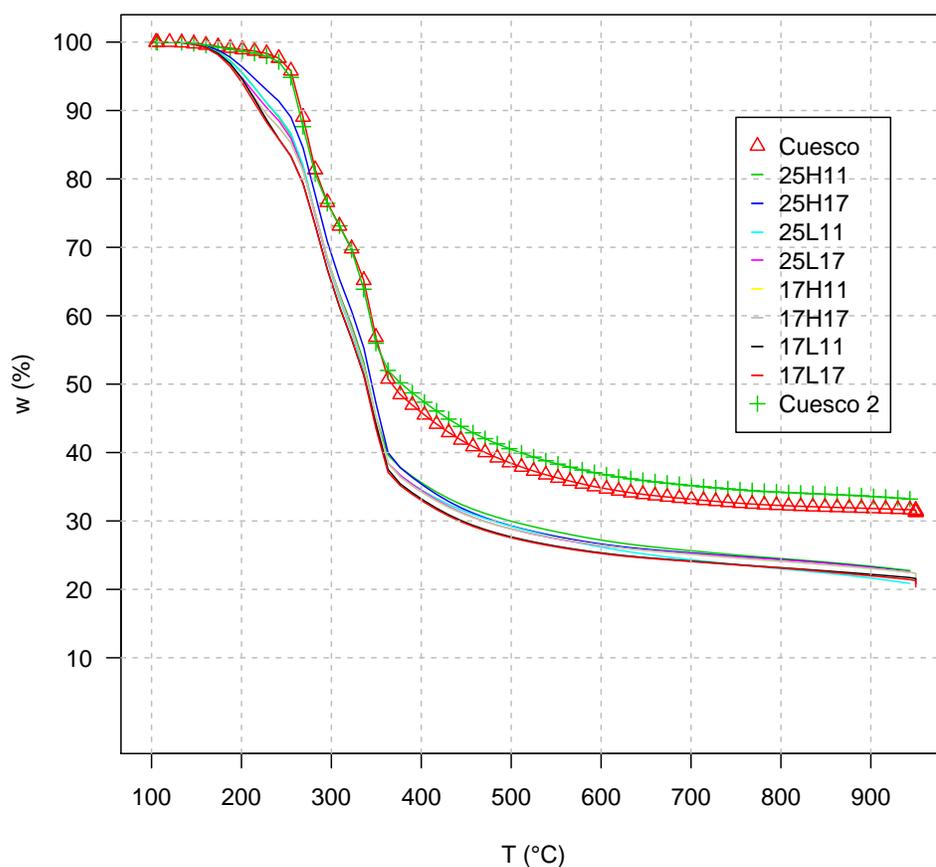


Figura 5-10. Pérdida de masa TGA muestras LIQ.

Se puede ver en las figuras mostradas que el cuesco sin tratar tiene un comportamiento diferente al de la biomasa pelletizada, pero que entre parámetros de elaboración no se observa una diferencia significativa (las diferencias observadas están dentro del rango del error experimental). Esto se puede explicar si se tiene en cuenta que los pellets aun si son elaborados con diferentes parámetros tienen la misma composición química y a tasas de calentamiento bajas en donde los fenómenos de transporte no juegan un papel importante no se ven diferencias significativas entre pellets de diferentes parámetros de elaboración.

A tasas de calentamiento bajas y con tamaños de partícula pequeños como los utilizados

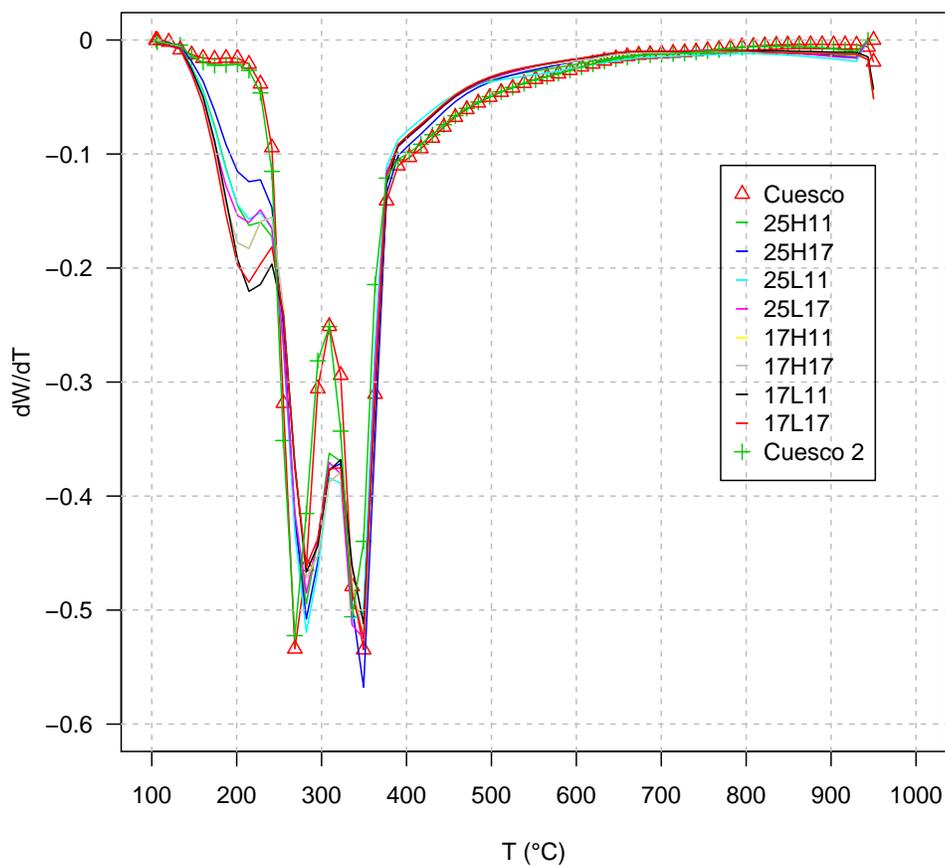


Figura 5-11. Derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura TGA muestras LIQ.

en esta sección experimental en donde los fenómenos de transporte se ven disminuidos y no hay una diferencia significativa en la composición química debido a que el pelletizado es un proceso mecánico y no químico, no se esperaría ver diferencias significativas entre la biomasa pelletizada y sin pelletizar. Puede ser posible entonces que la diferencia observada en este estudio preliminar muestre que hay una diferencia en el comportamiento térmico debida exclusivamente al proceso de pelletizado, independientemente de las condiciones en las que se realice el mismo.

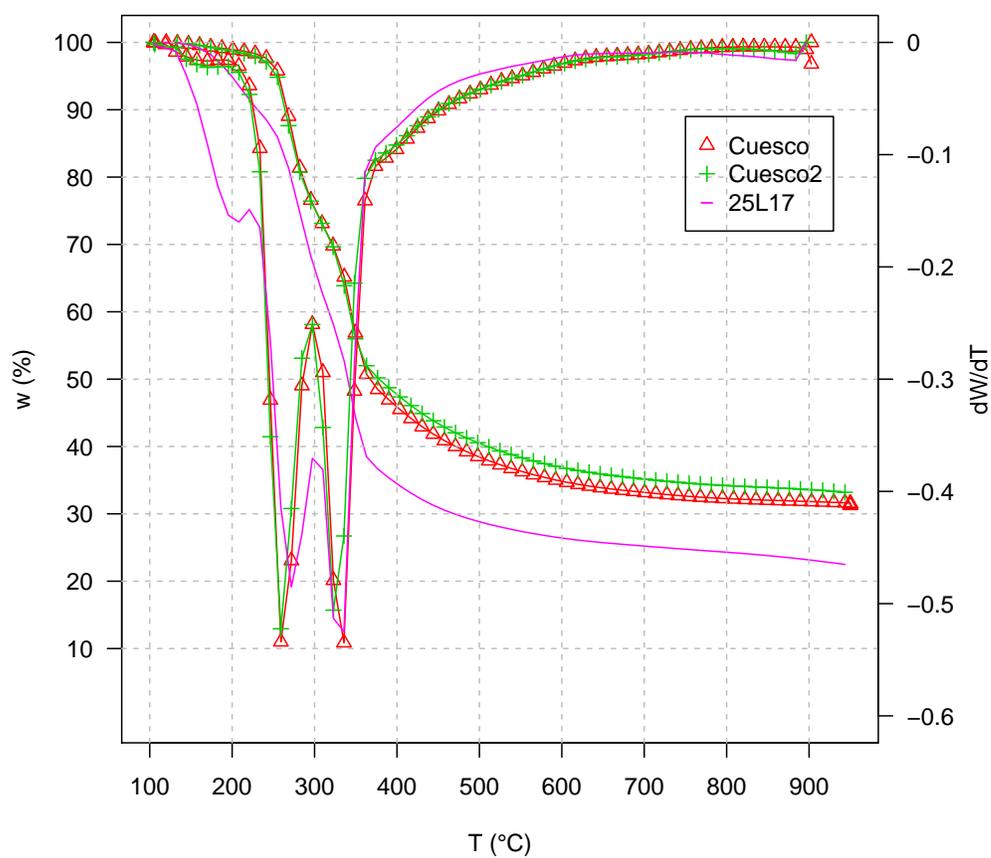


Figura 5-12. Comparación de la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura TGA muestras LIQ.

Experimentación con pellets completos

En la sección anterior se realizaron una serie de termogravimetrías utilizando como tamaño de muestra fragmentos de pellets. En esta sección se busca ver el efecto que tiene la geometría de los pellets elaborados (Diámetro 6 mm y Largo 30 mm) para lo cual se pirolizaron pellets completos. Ya que independientemente de los parámetros de elaboración, como se mostró en la sección anterior, se observó un comportamiento similar y todos los pellets tienen una geometría regular, que es el efecto que se espera evaluar en esta sección. En la sección anterior se mostró que utilizando fragmentos pequeños de pellets a tasas de calentamiento bajas en donde los fenómenos de transporte son pequeños no hubo una diferencia significativa en el comportamiento térmico de los pellets debido a los parámetros de elaboración, en esta sección donde se utilizan pellets completos de haber diferencias en el comportamiento térmico se deberían a fenómenos de transporte, por lo que se decidió en esta sección sólo evaluar los pellets con la mayor y menor densidad, los pellets con la mayor densidad son los elaborados con el tamaño de grano mayor, la temperatura mayor y la humedad menor, mientras que los pellets con menor densidad se elaboraron con los niveles opuestos de parámetros de elaboración por lo que además se garantiza que se evalúen pellets con todos los niveles de los parámetros (aun si no se evalúan todas las combinaciones).

Los resultados de estas pruebas se pueden ver en la Figura 5-13. En donde el número 25 y 17 representan el tamaño de grano mayor y menor respectivamente, Las letras H y L representan la temperatura de muestra alta y baja respectivamente y los dos últimos dígitos del nombre representan la humedad de la muestra. Para estimar el error experimental se realizó una réplica de los pellets elaborados con el tamaño de grano mayor, la temperatura alta y la menor humedad.

Los datos obtenidos de esta experimentación están dentro de lo esperado para el comportamiento térmico del cuesco de palma de aceite. Al comparar los datos obtenidos por García et al. [30] que hizo pirólisis de cuesco de palma de aceite (Figura 3-6), se puede ver que tanto en el presente trabajo (Figura 5-15) como en el de García et al. (Figura 3-6) se encuentra un pico de tasa de descomposición entre 270 °C y 280 °C (el cual puede ser debido a la descomposición de la hemicelulosa), luego a medida que se aumenta la temperatura la tasa de descomposición comienza a bajar hasta que se llega al rango de temperaturas entre 310 °C y 320 °C donde la tasa comienza a subir de nuevo (probablemente debido a que cerca estas temperaturas la celulosa comienza a descomponerse) hasta que se llega a un segundo pico de tasa de descomposición en el rango de temperaturas entre 340 °C y 350 °C a partir del cual la tasa de descomposición comienza a disminuir significativamente hasta 400 °C (al rededor de esta temperatura ya ha reaccionado la gran mayoría de la hemicelulosa y celulosa), luego de este punto la tasa disminuye gradualmente hasta llegar a cero cerca a los 800 °C.

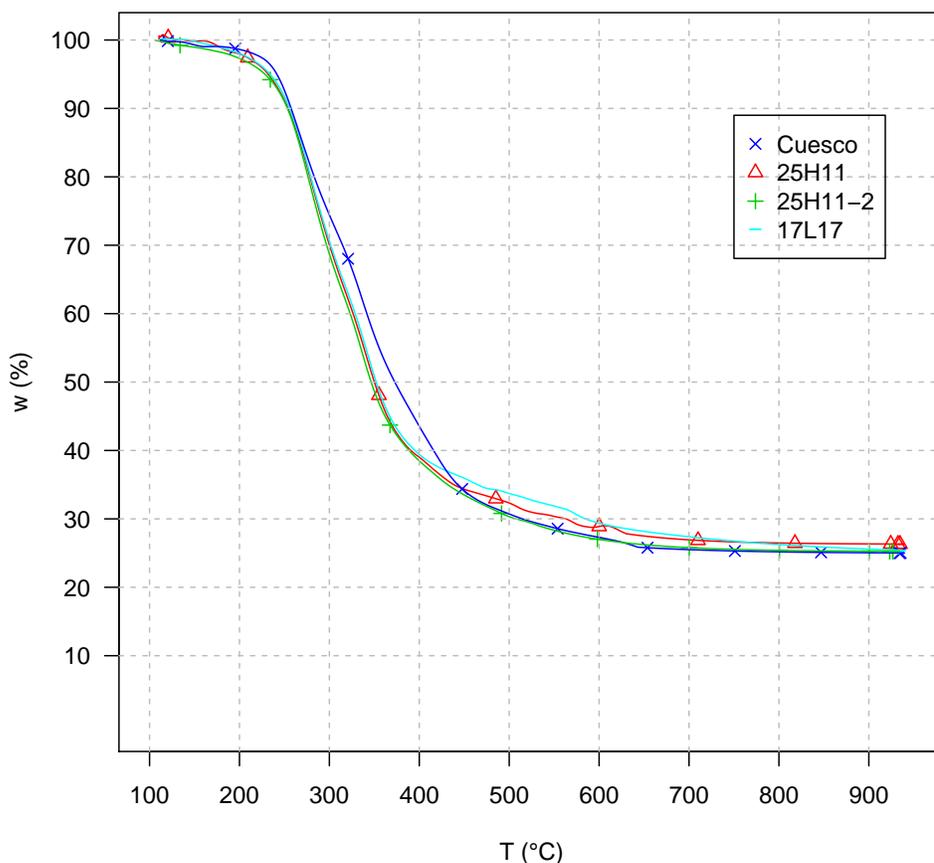


Figura 5-13. TGA muestras Laboratorio de transmisión de calor (comportamiento suavizado).

Se puede observar en la Figura 5-14 que de la misma manera que en los experimentos de la sección anterior, el pellet tiene una tasa de descomposición más elevada. No se observan diferencias significativas en el comportamiento térmico entre pellets, por lo que se puede asumir que el rango de densidades de los pellets evaluados no es suficiente para que se observen diferencias significativas debidas a la transferencia de masa. Tampoco se encuentran diferencias significativas entre parámetros de elaboración de los pellets ya que las diferencias observadas están dentro del rango del error experimental.

Para explicar la diferencia en el comportamiento térmico entre la biomasa peletizada y sin procesar se buscó en la literatura autores que realizaran análisis termogravimétrico donde compararan la pirólisis de un material y pellets hechos del mismo material, pero no se encontraron autores que hicieran este tipo de estudios. Por ejemplo, según Erlich et al. [24]

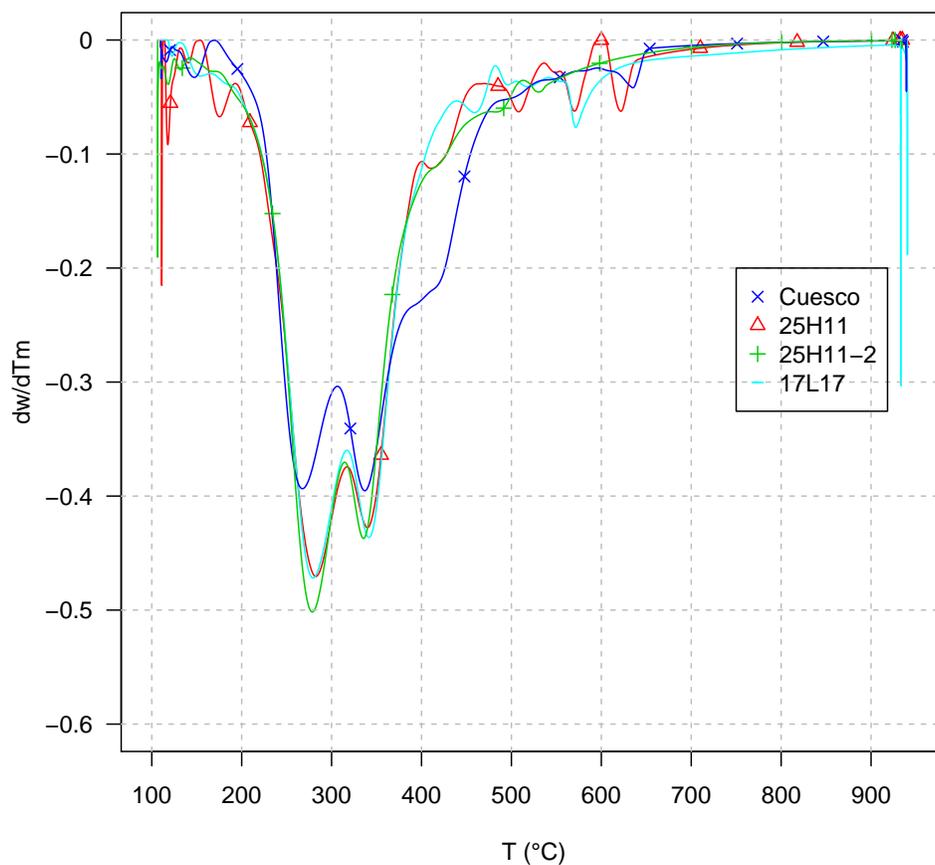


Figura 5-14. Derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura TGA muestras Laboratorio de transmisión de calor (comportamiento suavizado).

es difícil encontrar estudios que analicen la descomposición de pellets. Por este motivo los datos mostrados en este estudio pueden servir de punto de partida para futuros estudios en donde se estudie de manera formal el efecto del proceso de peletizado sobre la pirólisis.

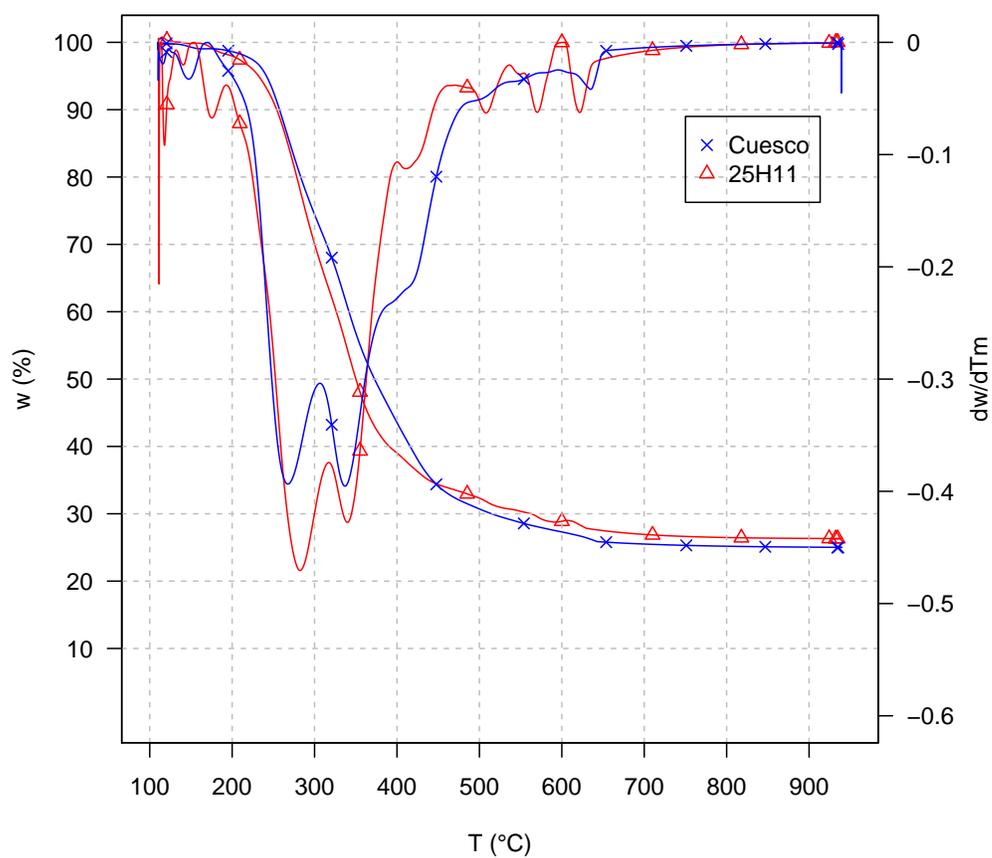


Figura 5-15. Comparación de la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura TGA muestras Laboratorio de transmisión de calor (comportamiento suavizado).

Contracción geométrica de pellets pirolizados

Al realizar la pirólisis de los pellets elaborados en el proyecto se observó que el pellet carbonizado mantenía una geometría similar a la inicial antes del proceso de pirólisis pero que este experimentaba una contracción como se puede ver en la Figura 5-16. Utilizando un calibrador se midieron los pellets pirolizados, se comparó la geometría inicial con la final y todos dieron una reducción de alrededor del 30 % en longitud y diámetro.



Figura 5-16. Comparación de pellets antes y después del proceso de pirólisis.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1. Conclusiones

En este capítulo se presentan las conclusiones a las que se llegó después de realizar el presente trabajo.

- Los rangos de los parámetros de elaboración seleccionados dentro de los cuales es factible realizar pellets de cuesco de palma utilizando el equipo del presente trabajo son los siguientes: Tamaño de grano menor a 0,5 mm, humedad entre 11 y 17 %, temperatura de la muestra entre 20 y 90 °C.
- Sobre el efecto de los parámetros de elaboración de los pellets en su comportamiento mecánico en los rangos seleccionados se puede concluir lo siguiente:
 - Al aumentar el tamaño de grano aumenta la durabilidad de los pellets y la presión de peletizado.
 - Al aumentar la temperatura de la muestra aumenta la durabilidad de los pellets y disminuye la presión de peletizado.
 - Al aumentar la humedad de la muestra se disminuye la durabilidad de los pellets y la presión de peletizado.
- No fue necesario utilizar el tamaño de grano menor para elaborar pellets de buena calidad, esto significa que se pueden ahorrar costos en el proceso de molienda para la producción industrializada.
- Los pellets con la mejor durabilidad se elaboraron utilizando el tamaño de grano entre 0,5 y 0,25 mm, una humedad de 11,5 % y una temperatura de 90 °C. Los cuales tienen a su vez la mayor densidad a granel encontrada.
- Hay una diferencia entre el comportamiento térmico de la biomasa sin tratar con respecto a la peletizada. Pero entre pellets realizados con diferentes parámetros de elaboración no se encontró una diferencia significativa.

6.2. Recomendaciones

- En futuros trabajos para estudiar de manera mejor controlada la presión de peletizado se debería construir un montaje experimental con un solo pellet en el que se evalúe de manera independiente los efectos de la fricción dentro del canal y la resistencia al flujo debida al cambio brusco de sección entre la recámara y el canal del dado.
- Se deberían hacer modificaciones al montaje experimental de la termobalanza del laboratorio de transmisión de calor de la Universidad Nacional sede Bogotá para mejorar la precisión de la lectura.

A. Anexo A

Prueba	G (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	t (s)	P (MPa)	DU (%)	Dar (kg/m3)	Hp (%)
3H111	0,25-0,5	86	11,5153	35	109,216	95,128	606,771	9,8409
3H112	0,25-0,5	85	11,5153	35	109,004	96,759	605,389	9,8409
3H113	0,25-0,5	83	11,5153	35	108,155	96,110	606,369	9,8409
3H131	0,25-0,5	84,3	13,3199	35	99,016	93,623	590,764	10,9657
3H132	0,25-0,5	91,8	13,3199	35	101,992	91,747	596,427	10,9657
3H133	0,25-0,5	91,1	13,3199	35	99,016	91,618	583,006	10,9657
3H151	0,25-0,5	92	15,3666	35	93,919	81,292	575,070	12,4068
3H152	0,25-0,5	82	15,3666	35	88,180	77,231	575,516	12,4068
3H153	0,25-0,5	91	15,3666	35	95,192	84,514	578,414	12,4068
3H171	0,25-0,5	92	17,0135	35	111,767	53,102	555,497	13,4213
3H172	0,25-0,5	93,3	17,0135	35	107,519	31,357	556,662	13,4213
3H173	0,25-0,5	91,6	17,0135	35	105,816	48,506	554,828	13,4213
3H17R1	0,25-0,5	84	17,0032	35	114,531	42,391	548,497	13,4213
3H17R2	0,25-0,5	84,4	17,0032	35	110,070	35,741	550,207	13,4213
3H17R3	0,25-0,5	88	17,0032	35	102,204	41,053	569,760	13,4213
3L111	0,25-0,5	31	11,5209	5	130,676	87,499	584,210	10,2319
3L112	0,25-0,5	30,2	11,5209	5	132,167	77,810	563,611	10,2319
3L113	0,25-0,5	30,3	11,5209	5	133,015	80,472	559,599	10,2319
3L131	0,25-0,5	30,9	13,3186	5	125,367	76,630	579,002	12,1296
3L132	0,25-0,5	30,1	13,3186	5	131,742	73,149	566,064	12,1296
3L133	0,25-0,5	30,9	13,3186	5	128,130	66,000	590,363	12,1296
3L151	0,25-0,5	29	15,3587	5	107,094	46,766	576,898	13,7570
3L152	0,25-0,5	29,5	15,3587	5	109,428	41,189	573,599	13,7570

Prueba	G (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	t (s)	P (MPa)	DU (%)	Dar (kg/m ³)	Hp (%)
3L153	0,25-0,5	27,5	15,3587	5	114,531	51,985	580,554	13,7570
3L171	0,25-0,5	33	17,0092	5	100,931	36,429	547,828	13,9442
3L172	0,25-0,5	30	17,0092	5	99,446	23,765	559,465	13,9442
3L173	0,25-0,5	30	17,0092	5	105,816	22,486	562,140	13,9442
5H111	0,15-0,17	77	11,4895	35	88,392	86,534	574,134	9,8324
5H112	0,15-0,17	70	11,4895	35	89,458	93,765	579,975	9,8324
5H113	0,15-0,17	80	11,4895	35	88,604	91,662	588,223	9,8324
5H131	0,15-0,17	89,9	13,3483	35	85,204	84,813	570,726	9,9818
5H132	0,15-0,17	83	13,3483	35	83,083	89,285	568,382	9,9818
5H133	0,15-0,17	90	13,3483	35	82,659	88,723	572,083	9,9818
5H151	0,15-0,17	87,4	15,3556	35	72,035	68,164	539,045	11,0549
5H152	0,15-0,17	90	15,3556	35	72,671	70,149	544,127	11,0549
5H153	0,15-0,17	87,3	15,3556	35	70,968	70,628	552,688	11,0549
5H17R1	0,15-0,17	80,7	16,9980	35	74,793	51,589	543,252	13,5129
5H17R2	0,15-0,17	87,8	16,9980	35	73,520	50,948	536,013	13,5129
5H17R3	0,15-0,17	88	16,9980	35	72,883	54,121	545,287	13,5129
5L111	0,15-0,17	27	11,5007	5	106,028	89,024	586,975	10,1345
5L112	0,15-0,17	26	11,5007	5	106,240	87,952	585,815	10,1345
5L113	0,15-0,17	27	11,5007	5	107,519	90,501	589,516	10,1345
5L131	0,15-0,17	27	13,3299	5	96,683	76,369	575,650	11,3585
5L132	0,15-0,17	28	13,3299	5	98,804	83,340	574,045	11,3585
5L133	0,15-0,17	26	13,3299	5	99,016	79,950	574,401	11,3585
5L151	0,15-0,17	29	15,3405	5	93,071	63,043	542,656	12,3557
5L152	0,15-0,17	27	15,3405	5	89,671	58,491	555,318	12,3557
5L153	0,15-0,17	28,5	15,3405	5	91,156	56,309	554,025	12,3557
5L171	0,15-0,17	29	17,0243	5	83,295	49,700	518,203	13,3710
5L172	0,15-0,17	29	17,0243	5	82,659	37,979	539,312	13,3710
5L173	0,15-0,17	28	17,0243	5	82,234	35,628	539,624	13,3710

Prueba	G (mm)	Tm (°C)	Hm (%)	t (s)	P (MPa)	DU (%)	Dar (kg/m ³)	Hp (%)
--------	--------	---------	--------	-------	---------	--------	--------------------------	--------

Tabla A-1. Datos de los experimentos realizados del experimento principal de los pellets. En donde se muestran las condiciones con las que se realizó cada prueba: Tamaño de grano (G), Temperatura de la muestra (Tm), Humedad de la muestra (Hm), Tiempo de residencia en el horno (t), Presión máxima de pelletizado (P), Durabilidad de los pellets (DU), Densidad a granel en base seca de los pellets (Dar), Humedad de los pellets (Hp).

Bibliografía

- [1] ADAPA, Phani ; TABIL, Lope ; SCHOENAU, Greg: Compression Characteristics of Selected Ground Agricultural Biomass. En: *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal. Manuscript 1347*. XI (2009)
- [2] ADAPA, Phani ; TABIL, Lope ; SCHOENAU, Greg ; OPOKU, Anthony: Pelleting characteristics of selected biomass with and without steam explosion pretreatment. En: *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 3 (2010), Nr. 3, p. 62–79
- [3] ANTAL, Michael J. ; GRØNLI, Morten: The art, science, and technology of charcoal production. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003), Nr. 8, p. 1619–1640
- [4] ARRIETA, FRP ; TEIXEIRA, Flavio N. ; YÁÑEZ, E ; LORA, E ; CASTILLO, E: Cogeneration potential in the Columbian palm oil industry: Three case studies. En: *Biomass and Bioenergy* 31 (2007), Nr. 7, p. 503–511
- [5] BASTIDAS, Silvio ; MARTÍNEZ, Orlando: Variabilidad de los segregantes de tres autofecundaciones ténera de palma de aceite (*Elaeis guineensis* Jacq.). En: *Revista Palmas* 16 (1995), Nr. 4, p. 19–25
- [6] BERGSTRÖM, Dan ; ISRAELSSON, Samuel ; ÖHMAN, Marcus ; DAHLQVIST, Sten-Axel ; GREF, Rolf ; BOMAN, Christoffer ; WÄSTERLUND, Iwan: Effects of raw material particle size distribution on the characteristics of Scots pine sawdust fuel pellets. En: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), Nr. 12, p. 1324–1329
- [7] BRIDGWATER, Anthony V.: Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. En: *Biomass and bioenergy* 38 (2012), p. 68–94
- [8] BROWN, ME: Steps in a minefield. En: *Journal of thermal analysis* 49 (1997), Nr. 1, p. 17–32
- [9] BROWN, Michael E. ; GALWEY, Andrew K.: The distinguishability of selected kinetic models for isothermal solid-state reactions. En: *Thermochimica Acta* 29 (1979), Nr. 1, p. 129–146

-
- [10] BURNHAM, Alan K. ; OH, Myongsook S. ; CRAWFORD, Richard W. ; SAMOUN, Alain M.: Pyrolysis of Argonne premium coals: activation energy distributions and related chemistry. En: *Energy & Fuels* 3 (1989), Nr. 1, p. 42–55
- [11] ÇAĞLAR, Atila ; DEMIRBAŞ, Ayhan: Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. En: *Energy conversion and management* 43 (2002), Nr. 4, p. 489–497
- [12] CAMPBELL, JH: *Pyrolysis of Subbituminous Coal as it Relates to in Situ Gasification:(part 2: Characterization of Liquid and Solid Products)*. University of California, 1976
- [13] CAMPBELL, John H.: Pyrolysis of subbituminous coal in relation to in-situ coal gasification. En: *Fuel* 57 (1978), Nr. 4, p. 217–224
- [14] CARONE, Maria T. ; PANTALEO, Antonio ; PELLERANO, Achille: Influence of process parameters and biomass characteristics on the durability of pellets from the pruning residues of *Olea europaea* L. En: *Biomass and bioenergy* 35 (2011), Nr. 1, p. 402–410
- [15] CIURYLA, Vincent T. ; WEIMER, Robert F. ; BIVANS, David A. ; MOTIKA, Stephen A.: Ambient-pressure thermogravimetric characterization of four different coals and their chars. En: *Fuel* 58 (1979), Nr. 10, p. 748 – 754. – ISSN 0016–2361
- [16] COCCHI, Maurizio ; NIKOLAISEN, Lars ; JUNGINGER, Martin ; GOH, C S. ; HEINIMÖ, J ; BRADLEY, D ; HESS, R ; JACOBSON, J ; OVAR, LP ; THRÄN, D [u. a.]: Global wood pellet industry market and trade study. En: *IEA bioenergy task* Vol. 40, 2011, p. 190
- [17] COOPER, AR ; EATON, LE: Compaction behavior of several ceramic powders. En: *Journal of the American Ceramic Society* 45 (1962), Nr. 3, p. 97–101
- [18] COZZANI, Valerio ; NICOLELLA, Cristiano ; ROVATTI, Mauro ; TOGNOTTI, Leonardo: Influence of gas-phase reactions on the product yields obtained in the pyrolysis of polyethylene. En: *Industrial & engineering chemistry research* 36 (1997), Nr. 2, p. 342–348
- [19] CUJIA, Gabriel ; BULA, Antonio: Potencial obtención de gas de síntesis para la producción de metanol a partir de la gasificación de residuos de palma africana. En: *Interciencia* 35 (2010), Nr. 2, p. 106–112
- [20] DEMIRBAS, Ayhan ; SAHIN-DEMIRBAS, AYSE: Briquetting properties of biomass waste materials. En: *Energy Sources* 26 (2004), Nr. 1, p. 83–91
- [21] DENNY, PJ: Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations. En: *Powder Technology* 127 (2002), Nr. 2, p. 162–172

-
- [22] DÖRING, Stefan: *Power from pellets: technology and applications*. Springer Science & Business Media, 2012
- [23] ERLICH, Catharina: Comparative study of residue pellets from cane sugar and palm-oil industries with commercial wood pellets, applied in downdraft gasification. (2009)
- [24] ERLICH, Catharina ; ÖHMAN, Marcus ; BJÖRNBOM, Emilia ; FRANSSON, Torsten H.: Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. En: *Fuel* 84 (2005), Nr. 5, p. 569–575
- [25] Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite (Fedepalma): *CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN PALMERO: Áreas en desarrollo y en producción*. 2015
- [26] FERNÁNDEZ OSPINA, Luisa M. [u. a.]: *Síntesis de pellets de carbón activado a partir de carbón mineral del Cerrejón*, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Grado
- [27] FRANKE, M ; REY, A: Pelleting quality. En: *World Grain* 24 (2006), Nr. 5, p. 78–79
- [28] GALWEY, Andrew K. ; BROWN, Michael E.: A theoretical justification for the application of the Arrhenius equation to kinetics of solid state reactions (mainly ionic crystals). En: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* Vol. 450 The Royal Society, 1995, p. 501–512
- [29] GARCÍA, Jesus A. ; YAÑEZ, Edgar E.: Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia. En: *Revista Palmas* 31 (2010), Nr. 2, p. 41–48
- [30] GARCIA-NUNEZ, Jesus A. ; GARCIA-PEREZ, Manuel ; DAS, Keshav C. [u. a.]: Determination of kinetic parameters of thermal degradation of palm oil mill by products using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. En: *Trans. ASABE* 51 (2008), Nr. 2, p. 547–557
- [31] GARN, Paul D.: Kinetic parameters. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 13 (1978), Nr. 3, p. 581–593
- [32] GARN, Paul D.: Kinetics of thermal decomposition of the solid state: II. Delimiting the homogeneous-reaction model. En: *Thermochimica Acta* 160 (1990), Nr. 2, p. 135–145
- [33] GARN, PaulD: Kinetics of decomposition of the solid state: Is there really a dichotomy? En: *Thermochimica Acta* 135 (1988), p. 71–77
- [34] GÓMEZ, Alexander: *Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite*. Kassel University press GmbH, 2008

- [35] GÓMEZ, Alexander ; KLOSE, Wolfgang ; RINCÓN, Sonia L. ; WIEST, Wolfgang: Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas. En: *Revista Palmas* 25 (2004), Nr. especial,, p. 388–397
- [36] GROVER, PD ; MISHRA, SK: *Biomass briquetting: technology and practices*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996
- [37] HARTLEY, Charles William S. [u. a.]: The oil palm. En: *The oil palm*. (1967)
- [38] HECKEL, RW: An analysis of powder compaction phenomena. En: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 221 (1961), Nr. 5, p. 1001–1008
- [39] HILL, Brad ; PULKINEN, DA: study of factors affecting pellet durability and pelleting efficiency in the production of dehydrated alfalfa pellets. (1988)
- [40] HOLM, Jens K. ; HENRIKSEN, Ulrik B. ; HUSTAD, Johan E. ; SØRENSEN, Lasse H.: Toward an understanding of controlling parameters in softwood and hardwood pellets production. En: *Energy & fuels* 20 (2006), Nr. 6, p. 2686–2694
- [41] HOLM, Jens K. ; HENRIKSEN, Ulrik B. ; WAND, Kim ; HUSTAD, Johan E. ; POSSELT, Dorthe: Experimental verification of novel pellet model using a single pelleter unit. En: *Energy & fuels* 21 (2007), Nr. 4, p. 2446–2449
- [42] HOLM, Jens K. ; STELTE, Wolfgang ; POSSELT, Dorthe ; AHRENFELDT, Jesper ; HENRIKSEN, Ulrik B.: Optimization of a multiparameter model for biomass pelletization to investigate temperature dependence and to facilitate fast testing of pelletization behavior. En: *Energy & Fuels* 25 (2011), Nr. 8, p. 3706–3711
- [43] HOWELL, BA: Utility of kinetic analysis in the determination of reaction mechanism. En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 85 (2006), Nr. 1, p. 165–167
- [44] JOHNSON, Graham R. ; MURDOCH, Patricia ; WILLIAMS, Alan: A study of the mechanism of the rapid pyrolysis of single particles of coal. En: *Fuel* 67 (1988), Nr. 6, p. 834 – 842. – ISSN 0016–2361
- [45] JOSEPHINE MINA-BOAC, RONALDO, G. AND MARK, E.C.: Durability and Breakage of Feed Pellets during Repeated Elevator Handling. En: *Paper Number 066044* Vol. 0300, 2006, p. 2–12
- [46] JÜNTGEN, H ; VAN HEEK, KH: An update of German non-isothermal coal pyrolysis work. En: *Fuel Processing Technology* 2 (1979), Nr. 4, p. 261–293
- [47] KALIYAN, Nalladurai: *Densification of biomass*. ProQuest, 2008

- [48] KALIYAN, Nalladurai ; MOREY, R V.: Constitutive model for densification of corn stover and switchgrass. En: *Biosystems engineering* 104 (2009), Nr. 1, p. 47–63
- [49] KALIYAN, Nalladurai ; MOREY, R V.: Factors affecting strength and durability of densified biomass products. En: *Biomass and bioenergy* 33 (2009), Nr. 3, p. 337–359
- [50] KALIYAN, Nalladurai ; MOREY, R V.: Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. En: *Bioresource technology* 101 (2010), Nr. 3, p. 1082–1090
- [51] KALTSCHMITT, M ; HARTMANN, H. *Energy from biomass—principles, techniques and methods*. 2009
- [52] KARKANIA, V ; FANARA, E ; ZABANIOTOU, A: Review of sustainable biomass pellets production—A study for agricultural residues pellets’ market in Greece. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 3, p. 1426–1436
- [53] KAWAKITA, Kimio ; LÜDDE, Karl-Helmut: Some considerations on powder compression equations. En: *Powder technology* 4 (1971), Nr. 2, p. 61–68
- [54] KISSINGER, Homer E.: Reaction kinetics in differential thermal analysis. En: *Analytical chemistry* 29 (1957), Nr. 11, p. 1702–1706
- [55] MIN LEE, Soo ; AHN, Byoung J. ; CHOI, Don H. ; HAN, Gyu-Seong ; JEONG, Han-Seob ; AHN, Sye H. ; YANG, In: Effects of densification variables on the durability of wood pellets fabricated with *Larix kaempferi* C. and *Liriodendron tulipifera* L. sawdust. En: *biomass and bioenergy* 48 (2013), p. 1–9
- [56] LI, Yadong ; LIU, Henry: High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. En: *Biomass and Bioenergy* 19 (2000), p. 177–186. ISBN 0015738821810
- [57] LÓPEZ, MC B. ; BLANCO, CG ; MARTINEZ-ALONSO, A ; TASCÓN, JMD: Composition of gases released during olive stones pyrolysis. En: *Journal of analytical and applied pyrolysis* 65 (2002), Nr. 2, p. 313–322
- [58] MANI, S ; TABIL, L G. ; SOKHANSANJ, S: Evaluation of compaction equations applied to four biomass species. 46 (2004), Nr. Tabil 1996, p. 55–61
- [59] MANI, Sudhagar ; TABIL, Lope G. ; SOKHANSANJ, Shahab: Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. En: *Biomass and Bioenergy* 27 (2004), Nr. 4, p. 339–352
- [60] MCKENDRY, Peter: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. En: *Bioresource technology* 83 (2002), Nr. 1, p. 37–46

- [61] MOHAN, Dinesh ; PITTMAN, Charles U. ; STEELE, Philip H.: Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. En: *Energy & fuels* 20 (2006), Nr. 3, p. 848–889
- [62] MOMOH, Musa ; EBOATU, AN ; KOLAWOLE, EG ; HORROCKS, AR: Thermogravimetric studies of the pyrolytic behaviour in air of selected tropical timbers. En: *Fire and materials* 20 (1996), Nr. 4, p. 173–181
- [63] MORETZSOHN, Márcio de C. ; FERREIRA, MA ; AMARAL, ZPS ; COELHO, Paulo Jorge de A. ; GRATTAPAGLIA, Dario ; FERREIRA, Márcio E.: Genetic diversity of Brazilian oil palm (*Elaeis oleifera* HBK) germplasm collected in the Amazon Forest. En: *Euphytica* 124 (2002), Nr. 1, p. 35–45
- [64] MORRIS, Joe P. ; KEAIRNS, Dale L.: Coal devolatilization studies in support of the Westinghouse fluidized-bed coal gasification process. En: *Fuel* 58 (1979), Nr. 6, p. 465–471
- [65] MUNOZ-HERNANDEZ, G ; DOMÍNGUEZ-DOMINGUEZ, J ; ALVARADO-MANCILLA, O: an easy laboratory method for optimizing the parameters for the mechanical densification process: an evaluation with an Extruder. (2006)
- [66] NDIEMA, C K W. ; MANGA, P N. ; RUTTOH, C R.: Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. En: *Energy Conversion and Management* 43 (2002), p. 2157–2161
- [67] NIELSEN, Niels Peter K. ; GARDNER, Douglas J. ; POULSEN, Torben ; FELBY, Claus [u. a.]: Importance of temperature, moisture content, and species for the conversion process of wood residues into fuel pellets. En: *Wood and Fiber Science* 41 (2009), Nr. 4, p. 414
- [68] NIELSEN, Niels Peter K. ; HOLM, Jens K. ; FELBY, Claus: Effect of fiber orientation on compression and frictional properties of sawdust particles in fuel pellet production. En: *Energy & Fuels* 23 (2009), Nr. 6, p. 3211–3216
- [69] NINAN, KN: Kinetics of solid state thermal decomposition reactions. En: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 35 (1989), Nr. 4, p. 1267–1278
- [70] OBAHIAGBON, FI [u. a.]: A Review: Aspects of the African Oil palm (*Elaeis guineensis* jacq) and the implications of its bioactive in Human Health. En: *American Journal of Biochemistry and Molecular Biology* 10 (2012), Nr. 3923, p. 1–14
- [71] ORFAO, JJM ; ANTUNES, FJA ; FIGUEIREDO, J L.: Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. En: *Fuel* 78 (1999), Nr. 3, p. 349–358

- [72] OVEISI, Ehsan ; LAU, Anthony ; SOKHANSANJ, Shahab ; LIM, C J. ; BI, Xiaotao ; LARSSON, Sylvia H. ; MELIN, Staffan: Breakage behavior of wood pellets due to free fall. En: *Powder Technology* 235 (2013), p. 493–499
- [73] OVEISI-FORDIIE, Ehsanollah: Durability of wood pellets. (2011)
- [74] PAYNE, John D.: Troubleshooting the pelleting process. En: *feed* (2006)
- [75] PEKSA-BLANCHARD, Malgorzata: *Global wood pellets markets and industry: policy drivers, market status and raw material potential*. IEA Bioenergy Task 40, 2007
- [76] PFOST, HB: The effect of lignin binders, die thickness and temperature on the pelleting process. En: *Feedstuffs* 36 (1964), Nr. 22, p. 20
- [77] PICKARD, GE ; ROLL, Walter M. ; RAMSER, JH: Fundamentals of hay wafering. (1961)
- [78] PIETSCH, Wolfgang: *Agglomeration processes: phenomena, technologies, equipment*. John Wiley & Sons, 2008
- [79] R CORE TEAM: *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2015
- [80] RAVEENDRAN, Karuppiah ; GANESH, Anuradda ; KHILAR, Kartic C.: Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. En: *Fuel* 75 (1996), Nr. 8, p. 987–998
- [81] REECE, FN ; LOTT, BD ; DEATON, JW: The effects of hammer mill screen size on ground corn particle size, pellet durability, and broiler performance. En: *Poultry Science* 65 (1986), Nr. 7, p. 1257–1261
- [82] RUMPF, Hans: *Particle technology*. Vol. 1. Springer Science & Business Media, 2012
- [83] ŞENSÖZ, Sevgi ; CAN, Mukaddes: Pyrolysis of pine (*Pinus brutia* Ten.) chips: 1. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the product yields. En: *Energy Sources* 24 (2002), Nr. 4, p. 347–355
- [84] SERIO, Michael A. ; HAMBLIN, David G. ; MARKHAM, James R. ; SOLOMON, Peter R.: Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. En: *Energy & Fuels* 1 (1987), Nr. 2, p. 138–152
- [85] SERRANO, Clara ; MONEDERO, Esperanza ; LAPUERTA, Magín ; PORTERO, Henar: Effect of moisture content, particle size and pine addition on quality parameters of barley straw pellets. En: *Fuel Processing Technology* 92 (2011), Nr. 3, p. 699–706
- [86] SHIVANAND, Padmaja ; SPROCKEL, Omar L.: Compaction behavior of cellulose polymers. En: *Powder Technology* 69 (1992), Nr. 2, p. 177–184

- [87] SMITH, IE ; PROBERT, SD ; STOKES, RE ; HANSFORD, RJ: The briquetting of wheat straw. En: *Journal of Agricultural Engineering Research* 22 (1977), Nr. 2, p. 105–111
- [88] SOKHANSANJ, Shahab: Process conditions affecting the physical quality of alfalfa pellets. En: *Applied Engineering in Agriculture* 2 (1996), Nr. 3, p. 345–350
- [89] SOLOMON, Peter R. ; HAMBLLEN, David G.: Finding order in coal pyrolysis kinetics. En: *Progress in energy and combustion science* 9 (1983), Nr. 4, p. 323–361
- [90] SOLOMON, Peter R. ; SERIO, Michael A. ; CARANGELO, Robert M. ; MARKHAM, James R.: Very rapid coal pyrolysis. En: *Fuel* 65 (1986), Nr. 2, p. 182–194
- [91] SOLOMON, Peter R. ; SERIO, Michael A. ; SUUBERG, Eric M.: Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. En: *Progress in Energy and Combustion Science* 18 (1992), Nr. 2, p. 133–220
- [92] SOLOMON, PR ; HAMBLLEN, DG ; SCHLOSBERG, RH: Chemistry of coal conversion. En: *Plenum, New York, USA* (1985), p. 121–139
- [93] STELTE, Wolfgang ; CLEMONS, Craig ; HOLM, Jens K. ; AHRENFELDT, Jesper ; HENRIKSEN, Ulrik B. ; SANADI, Anand R.: Fuel pellets from wheat straw: The effect of lignin glass transition and surface waxes on pelletizing properties. En: *BioEnergy Research* 5 (2012), Nr. 2, p. 450–458
- [94] STELTE, Wolfgang ; HOLM, Jens K. ; SANADI, Anand R. ; BARSBERG, Søren ; AHRENFELDT, Jesper ; HENRIKSEN, Ulrik B.: Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. En: *Fuel* 90 (2011), Nr. 11, p. 3285–3290
- [95] STELTE, Wolfgang ; HOLM, Jens K. ; SANADI, Anand R. ; BARSBERG, Søren ; AHRENFELDT, Jesper ; HENRIKSEN, Ulrik B.: A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. En: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), Nr. 2, p. 910–918
- [96] STELTE, Wolfgang ; SANADI, Anand R. ; SHANG, Lei ; HOLM, Jens K. ; AHRENFELDT, Jesper ; HENRIKSEN, Ulrik B.: Recent developments in biomass pelletization—A review. En: *BioResources* 7 (2012), Nr. 3, p. 4451–4490
- [97] STENSENG, Mette ; JENSEN, Anker ; DAM-JOHANSEN, Kim: Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58 (2001), p. 765–780
- [98] STEVENS, Carl A.: *Starch gelatinization and the influence of particle size, steam pressure and die speed on the pelleting process.* 1987

- [99] TABIL JR, L ; SOKHANSANJ, S: Process conditions affecting the physical quality of alfalfa pellets. En: *Applied Engineering in Agriculture* 12 (1996), Nr. 3, p. 345–350
- [100] TENG, Hsisheng ; LIN, Hung-Chi ; HO, Jui-An: Thermogravimetric analysis on global mass loss kinetics of rice hull pyrolysis. En: *Industrial & engineering chemistry research* 36 (1997), Nr. 9, p. 3974–3977
- [101] TEO, CS ; WATERS, AG ; NICOL, SK: Quantification of the breakage of lump materials during handling operations. En: *International Journal of Mineral Processing* 30 (1990), Nr. 3, p. 159–184
- [102] THEERARATTANANOON, K ; XU, F ; WILSON, J ; BALLARD, R ; MCKINNEY, L ; STAGGENBORG, S ; VADLANI, P ; PEI, ZJ ; WANG, D: Physical properties of pellets made from sorghum stalk, corn stover, wheat straw, and big bluestem. En: *Industrial Crops and Products* 33 (2011), Nr. 2, p. 325–332
- [103] THOMAS, M ; VAN VLIET, T ; VAN DER POEL, AFB: Physical quality of pelleted animal feed 3. Contribution of feedstuff components. En: *Animal Feed Science and Technology* 70 (1998), Nr. 1, p. 59–78
- [104] THOMAS, MAFB ; VAN DER POEL, AFB: Physical quality of pelleted animal feed 1. Criteria for pellet quality. En: *Animal Feed Science and Technology* 61 (1996), Nr. 1, p. 89–112
- [105] TUMULURU, Jaya S. ; WRIGHT, Christopher T. ; HESS, J R. ; KENNEY, Kevin L.: A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. En: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 5 (2011), Nr. 6, p. 683–707
- [106] TUMULURU, Jaya S. ; WRIGHT, Christopher T. ; KENNEY, Kevin L. ; HESS, Richard J.: A technical review on biomass processing: densification, preprocessing, modeling and optimization. En: *2010 Pittsburgh, Pennsylvania, June 20-June 23, 2010* American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2010, p. 1
- [107] TURNER, Ron: Achieving optimum pellet quality. En: *Feed Management* 46 (1995), Nr. 12, p. 30–33
- [108] United States Department of Agriculture (USDA): *Production, Supply and Distribution Online*. 2015
- [109] VAN DAM, Jan E. ; VAN DEN OEVER, Martien J. ; TEUNISSEN, Wouter ; KEIJ-SERS, Edwin R. ; PERALTA, Aurora G.: Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk: Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. En: *Industrial Crops and Products* 19 (2004), Nr. 3, p. 207–216

-
- [110] VYAZOVKIN, Sergey ; WIGHT, Charles A.: Isothermal and non-isothermal kinetics of thermally stimulated reactions of solids. En: *International Reviews in Physical Chemistry* 17 (1998), Nr. 3, p. 407–433
- [111] WATERS, PL: Fractional thermogravimetric analysis. En: *Analytical Chemistry* 32 (1960), Nr. 7, p. 852–858
- [112] WHITE, John E. ; CATALLO, W J. ; LEGENDRE, Benjamin L.: Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011), Nr. 1, p. 1–33
- [113] WHITE, John E. ; CATALLO, W J. ; LEGENDRE, Benjamin L.: Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91 (2011), Nr. 1, p. 1–33
- [114] WINOWSKI, Thomas S.: Factors that affect pellet quality and trouble-shooting the pelleting process. En: *Technical bulletin on feed technology, vol. FT23-1995. Singapore* 4 (1995)
- [115] WITTE, AB ; GAT, N: Effect of rapid heating on coal nitrogen and sulfur release. En: *Presented at the DOE Direct Utilization AR & TD Contractors Review Meeting* Pennsylvania State Univ Pittsburgh, Pa, 1983
- [116] YANG, Haiping ; YAN, Rong ; CHEN, Hanping ; ZHENG, Chuguang ; LEE, Dong H. ; LIANG, David T.: In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. En: *Energy & Fuels* 20 (2006), Nr. 1, p. 388–393