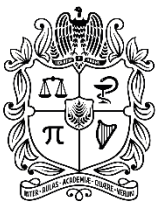


UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Análisis de la incidencia del cambio de parámetros de fabricación en las propiedades mecánicas, físicas, químicas y de combustión de pellets de biomasa fabricados a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón

Laura Carolina Hernández Solórzano

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá, Colombia
2020

Análisis de la incidencia del cambio de parámetros de fabricación en las propiedades mecánicas, físicas, químicas y de combustión de pellets de biomasa fabricados a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón

Laura Carolina Hernández Solórzano

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Mecánica

Director (a):

PhD. Ing. Fabio Emiro Sierra Vargas

Codirector (a):

PhD. Ing. Carlos Andrés Forero Vargas

Línea de Investigación:

Energías renovables y biocombustibles solidos

Grupo de Investigación:

Mecanismos de Desarrollo Limpio y Gestión Energética

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2020

.

A mi mamá y mis hermanos.

Mereces lo que sueñas

Gustavo Adrián Cerati Clark

Trabajo final de maestría titulado *"Análisis de la incidencia del cambio de parámetros operacionales en las propiedades Mecánicas, Físicas y Químicas de pellets de biomasa fabricados a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón"* realizado por Laura Carolina Hernández Solórzano, cumple con los requisitos legales exigidos por la Universidad Nacional de Colombia para optar al título de **Magister en ingeniería Mecánica**

Director de Tesis:
Dr. Ing. Fabio Sierra Vargas

Jurado 1

Jurado 2

Universidad Nacional de Colombia

Bogotá, D. C. 2020

Agradecimientos

A mi mamá, quien muy seguramente confiaba más en mí que yo misma, mi fortín y refugio en los momentos difíciles. A mi familia.

Al ingeniero Fabio Sierra, quien me acompañó desde el pregrado, me guió y me enseñó que investigar no es tarea sencilla, que cometer errores también es aprender y sobretodo me enseñó a tener paciencia, ensuciarme las manos y trabajar; al Ingeniero Carlos Forero, mi mentor, mi amigo, quien vio en mi trabajo algo valioso.

A Geraldine, *“La tesis no es solo lo que se expresa en el papel sino todo lo demás que se aprende en el proceso”.* A la mafia que siempre me acompañaron, me alentaron a continuar y culminar. A Carlos Baza, por todo. Y a todas aquellas amistades que desde su perspectiva y amor me acompañaron en esta travesía: Nel, Mauro, Vladimir, Andrés, Darling, Quelly, Gabo, los que están y los que ya no están.

A todas las personas que de algún modo tuvieron la fortuna de trabajar en el laboratorio de plantas térmicas y energías renovables que aprendieron junto a mí, me guiaron y permitieron que los guiara, a la Universidad Nacional, al servicio Geológico Colombiano y la Universidad ECCI.

Resumen

La creciente demanda de energía a nivel mundial ha impulsado el desarrollo e investigación en nuevas tecnologías para el aprovechamiento de recursos renovables que generen un menor impacto negativo al ambiente permitiendo un desarrollo sostenible.

La biomasa es un recurso versátil y altamente disponible, lo que le permite ser usada como materia prima para la generación de energía o la producción de combustibles renovables: sólidos, líquidos y gaseosos. Los pellets de biomasa son biocombustibles solidos que permiten el aprovechamiento de biomasa residual, debido a sus características pueden emplearse mezclas con otras materias primas.

El presente trabajo muestra el estudio de la influencia del cambio de parámetros de operación durante la fabricación de combustibles densificados elaborados a partir de mezclas duales de carbón y biomasa, así como su influencia sobre las propiedades físicas y químicas de los combustibles obtenidos. Para la elaboración de los combustibles densificados es empleada una Peletizadora comercial de biomasa, con un diámetro de extrusión de 6mm.

Los resultados permiten evidenciar relaciones entre el cambio en la proporción de las materias primas empleadas y su influencia en las propiedades mecánicas y físicas de los pellets producidos, a medida que crece la proporción de biomasa en los pellets, propiedades como la dureza, reactividad y factor de compresión aumentan.

Palabras clave: Biomasa, Pellets, Carbón, Combustión, Energía

Abstract

The growing demand for energy worldwide has driven the development and research of new technologies based on the renewable energy resources resulting in a lower environmental impact and a more sustainable development.

Biomass is a remarkable renewable energy source with varied characteristics, which allows a wide versatility in terms of its use as raw material for fuel production. Thus, the current study shows pellets are solid biofuels that allow the use of residual biomass for power generation.

The present work synthetizes the study results on the operating parameters change incidence on physical and chemical properties of biomass pellets made from pine sawdust and coal blends. It is shown how sawdust particle size and sawdust-coal percentage in pellets' composition affect their density, hardness, mechanical resistance and reactivity.

For the production of densified fuels, two equipment were employed: a 6 mm extrusion diameter commercial biomass pelletizer and an uniaxial hydraulic press.

The results show different relationships between the chemical composition and the physical characteristics of the material affecting the quality characteristics of the obtained biofuels. From this study, it is possible to identify that changes in the parameters have a direct influence on the final properties of the pellets modifying their reactivity, density and hardness

Keywords: Biomass, pellets, coal, combustion, energy

Contenido

Pág.

Introducción 19

1. Capítulo 1. Incidencia de parámetros de fabricación en las propiedades físicas de los pellets elaborados a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón mineral 23

1.1 Introducción ... 23
a. Producción industrial de pellets ... 25
b. Equipo de peletización ... 27
c. Mecanismos de densificación ... 29
1.2. Materiales y métodos ... 32
a. Diseño experimental ... 32
b. Caracterización inicial de las materias primas ... 33
c. Pretratamiento de las materias primas y mezclas ... 34
d. Proceso de densificación ... 34
e. Efecto de la temperatura ... 36
f. Mecanismo de densificación ... 37
1.3. Resultados y discusión ... 38
a. Análisis próximo de la materia prima ... 38
b. Densidad de las materias primas ... 39
a. Temperatura de operación ... 42
b. Densidad de los pellets ... 43
c. Mecanismos de densificación ... 45

2. Capítulo 2 Incidencia de la variación de las propiedades mecánicas de pellets elaborados a partir de mezclas de aserrín y carbón ante cambios de parámetros de fabricación 53

2.1. Introducción ... 53
2.2. Materiales y métodos ... 55
a. Resistencia ... 55
b. Resistencia a la compresión ... 55
2.3. Resultados y discusión ... 56
a. Resistencia al impacto ... 57
b. Resistencia a la compresión ... 59

3. Capítulo 3 Estudio de la combustión de pellets producidos a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón 63

3.1. Introducción ... 63
a. Proceso de combustión ... 65
b. El sistema de combustión ... 68

c. Reactividad 70
d. Análisis termogravimétrico 70
3.2. Materiales y métodos 74
a. Caracterización de las materias primas 74
b. Pellets de biomasa 75
c. Análisis termogravimétrico 75
d. Análisis de combustión 76
3.3. Resultados y análisis 76
a. Combustión de los pellets 82

4. Conclusiones y recomendaciones 87
Conclusiones 87
Recomendaciones 88

Bibliografía 89

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1 Diagrama de proceso para la producción de combustibles densificados 25
Figura 1-2 Peletizadora de matriz plana 28
Figura 1-3 Matriz anular 28
Figura 1-4 Formación del pellet. 29
Figura 1-5 Principales compuestos asociados a la aglomeración de materiales durante la densificación 30
Figura 1-6 Entrabamiento mecánico[38] 31
Figura 1-7 Diseño de experimentos 32
Figura 1-8 Equipo de peletización 35
Figura 1-9 Matriz plana 35
Figura 1-10 Plano esquemático de la Peletizadora empleada 37
Figura 1-11 Composición macroestructural de la biomasa 38
Figura 1-12 Densidad aparente Materias primas puras. 39
Figura 1-13 Mezclas de Aserrín de pino y carbón 40
Figura 1-14 Densidad aparente mezclas de materias primas. 41
Figura 1-15 Perfil de temperaturas de operación 42
Figura 1-18 Formación de los pellets con respecto a la temperatura 43
Figura 1-15 Relación de compresión de los pellets con diferente composición, tamaño de partícula medio 44
Figura 1-16 Relación de compresión con diferentes tamaños de partícula 45
Figura 1-19 Pellet aserrín 100% *medio* 46
Figura 1-20 Pellet biomasa/carbón (50/50) tamaño medio 47
Figura 1-21 Vista lateral Pellet 25 % Biomasa- 75% carbón Tamaño medio 49
Figura 1-22 Vista axial-Pellet de Biomasa/Carbón (25/75) tamaño medio 50
Figura 2-1 Pellets de aserrín y carbón con diferentes composiciones y el mismo tamaño de partícula 56
Figura 2-2 Pellets de aserrín a diferentes tamaños de partícula 57
Figura 2-3 Resistencia al impacto pellets tamaño de partícula medio a diferentes composiciones 58
Figura 2-4 Resistencia al impacto pellets tamaño de partícula medio 59
Figura 2-5 Deformación en los pellets de aserrín puro 60
Figura 2-6 Porcentaje de deformación de los pellets fabricados a partir de mezclas de aserrín y carbón 61

Figura 2-7 Diagrama esfuerzo- deformación para un pellet elaborado 100% aserrín tamaño medio.....61
Figura 3-1 Etapas del proceso de combustión[14] 65
Figura 3-2 Mecanismo de combustión. [69].....66
Figura 3-3 Quemador Hencken, sistema de combustión 68
Figura 3-4 Quemador de tubo vertical.....69
Figura 3-5 Sistema de combustión de tubo vertical con quemador.....70
Figura 3-6 Zonas de reacción aserrín de pino 100% tamaño medio.....74
Figura 3-7 Diagrama del montaje empleado para las pruebas de combustión 76
Figura 3-8 Análisis de TGA mezclas de Aserrín y carbón.....77
Figura 3-9 Análisis de TGA de aserrín 100%.....78
Figura 3-9 Análisis DTG Mezclas de Biomasa y carbón.....79
Figura 3-10 Gráfica de Arrhenius para la mezcla de carbón y aserrín 50-50%.....80
Figura 3-11 Análisis de reactividad pellets de biomasa.....82
Figura 3-12 Proceso de combustión. Pellet 100% con diferentes tamaños de partícula, *(a) tamaño de partícula fino, (b) tamaño de partícula medio, (c) tamaño de partícula grueso*.....83
Figura 3-13 Pruebas de combustión de pellets producidos con tamaño medio de partícula variando su composición. *(a) Pellets 75-25% aserrín carbón. (b) Pellets 50-50% aserrín carbón. (c) pellets 25-75% aserrín carbón*.....84

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1 Normas de caracterización de materia prima 33
Tabla 1-2 Datos técnicos del motor 35
Tabla 1-3 Análisis próximo de las materias primas.....38
Tabla 1-4 Desviación estándar de las pruebas de densidad aparente de las materias primas con diferentes tamaños de partícula.....40
Tabla 2-1 Clasificación y estándares de calidad de pellets de biomasa[56] 53
Tabla 2-2 Resultados pruebas de resistencia al impacto a diferentes composiciones ...57
Tabla 2-3 Resultados pruebas de resistencia al impacto a diferentes tamaños de partícula.....58
Tabla 3-1 Rutas de transformación de la biomasa 64
Tabla 3-2 Análisis próximo y ultimo del aserrín de pino y Carbón.....74
Tabla 3-3 Clasificación de los carbones [89].....75
Tabla 3-4 Parámetros reactivos del proceso de oxidación de muestras de pellets de aserrín de pino y carbón.....80

Introducción

A nivel mundial, el consumo de combustibles fósiles para la producción de energía constituye cerca del 78,3 % de la energía total empleada mientras que aproximadamente el 19,2 % corresponde al uso de energías renovables, este es un comportamiento de consumo energético insostenible [1][2]. La energía generada a partir biomasa constituye cerca del 50% de la energía generada a partir de fuentes renovables [3][4].

La biomasa es cualquier materia de origen orgánico, (animal o vegetal). Es un recurso con alto potencial y disponibilidad a nivel mundial, por lo cual se considera una buena materia prima para la generación de energía. Dada su naturaleza, constituye un recurso versátil que puede ser clasificado de acuerdo a su origen, estructura, composición, estado físico, entre otros.[5]
La biomasa natural es aquella que se produce en la naturaleza sin algún tipo de intervención externa. Por otra parte, la biomasa residual es cualquier subproducto generado a partir de un proceso productivo: agrícola, forestal, industrial, ganadero, etc. [6]

El principal método de aprovechamiento de la biomasa es la combustión directa, sin embargo no es el más apropiado debido a la baja densidad energética de la biomasa, su alto contenido de humedad y la diversidad en tamaño y forma.[7]. Con el fin de aprovechar integralmente la biomasa y solventar algunas de las dificultades energéticas debidas a su estructura, existen rutas de transformación para la producción de combustibles que permiten la generación de energía más eficientemente.

La densificación es un proceso a partir del cual se obtienen pellets y briquetas, que son combustibles sólidos con alta densidad energética, baja humedad y tamaño uniforme; solucionando algunas de las desventajas atribuidas al consumo directo de biomasa. Este proceso está constituido por una serie de etapas de transformación física de la biomasa, que incluyen: secado, triturado, tamizado, prensado y enfriamiento. Debido a la diversidad de materias primas es necesario estandarizar las características de estos combustibles. Así, la

norma EN14961 de la Unión Europea es la primera y más importante a nivel internacional dado que define las principales características de los pellets y los clasifica de acuerdo a sus materias primas. [8].

Las investigaciones actuales en relación a los biocombustibles sólidos enfocan su trabajo en cinco ejes fundamentales: la identificación de biomasas útiles para la producción de biocombustibles sólidos [9][10], la evaluación de las características de los biocombustibles[11][12], el análisis de los índices de calidad de dichos combustibles[13], la caracterización de la combustión de biocombustibles solidos[14] y las propiedades fisicoquímicas de las mezclas de biomasas y combustibles fósiles. [3] [15]

La co-combustión es una tecnología popular que permite impulsar el consumo de biomasa y reducir potencialmente el impacto generado por el consumo de combustibles fósiles puesto que se basa en generar mezclas de combustibles renovables y no renovables aprovechando de manera conjunta las propiedades de las materias primas sin afectar la producción general de energía, reduciendo así emisiones contaminantes y permitiendo una gestión más sostenible de los combustibles fósiles [16] .[17]

En Colombia el consumo de biomasa maderable para la producción energética es común en aplicaciones rurales para cocción y calefacción doméstica. A nivel industrial no existe un registro que permita estimar la participación de este recurso como combustible aprovechado, salvo en algunos sectores específicos, donde se usa en pequeñas proporciones mezcladas con otras fuentes energéticas.

Es necesario considerar los esfuerzos nacionales hacia el diseño de procesos sostenibles, la mitigación de impactos negativos al ambiente y la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, que se han visto reflejadas en la construcción y adopción de políticas y leyes que buscan apoyar la generación energética con fuentes renovables. En 2008 este proceso inició con la definición de la ley 1215 que permitió a las empresas cogeneradoras eximirse de pagar una contribución correspondiente al 20% sobre la energía generada para autoconsumo. [18] En 2010, a través de la resolución 005 de la CREG se reglamentó la cogeneración y se hizo la diferenciación con otros tipos de generación energética, posteriormente[19]; en 2014, dicha resolución fue articulada con la ley 1715 por la cual se regula formalmente la integración de las energías renovables al mercado energético nacional y la generación de energía a partir de fuentes renovables en zonas no interconectadas. (ZNI) [20]

En la actualidad, en Colombia no existen plantaciones forestales comerciales exclusivas con fines energéticos. Sin embargo, una fracción de la producción forestal podría ser empleada para la producción de energía en procesos de co-combustión en centrales termoeléctricas. Esta fracción podría obtenerse propiamente de los residuos forestales, raleos y residuos productivos.

Se estima que cerca de 310 mil hectáreas del país están destinadas a la producción comercial de madera. La principal variedad de madera comercial plantada en el país es la de pino con una participación del 35 % de las hectáreas sembradas, seguida por los eucaliptos (18 %) y las acacias (12%). Entre los sistemas de manejo para estas biomasas, los pinos se establecen como materia prima multiproducto, principalmente para madera de aserrío, madera astillable y postes. Este manejo genera altos residuos forestales que no son aprovechados.

En 2015, los residuos forestales tuvieron una estimación cercana a 0,6 millones de metros cúbicos, siendo esto aproximadamente el 15 % del total de madera plantada. De acuerdo a estimaciones realizadas por PROFOR, hacia 2030 los residuos forestales pueden ofrecer una disponibilidad de 1,4 millones de metros cúbicos. Por esta razón cualquier plantación con enfoque energético debe considerar la competencia evaluada desde los procesos de primera y segunda transformación de la madera. [21] De este modo el aserrín de pino se presenta como una materia prima atractiva para la producción de combustibles densificados, puesto que constituye el mayor porcentaje de residuos forestales generados en el país sin un aprovechamiento adecuado.

El estudio de los procesos y parámetros de producción permite establecer relaciones entre estos y las propiedades finales de los pellets con aplicaciones energéticas. El presente trabajo se enfoca en el uso de biomasa residual colombiana, más precisamente aserrín de pino, en mezcla con carbón mineral para la producción de biocombustibles sólidos y el efecto del cambio de parámetros de producción sobre las características finales del combustible y el desarrollo del proceso de combustión.

El presente documento se encuentra divido en tres partes que responden a cada uno de los objetivos planteados, los cuales se mencionan a continuación:

1. Identificar la incidencia de los cambios de parámetros de fabricación de pellets: porcentaje másico, temperatura de densificación y tamaño de partícula sobre las propiedades fisicoquímicas del pellet tales como densidad, humedad y poder calorífico.
2. Evaluar la variación en las propiedades mecánicas de los pellets ante cambios en parámetros de fabricación.
3. Estudiar los posibles cambios dinámicos de la estructura física del biocombustible durante el proceso de combustión mediante el establecimiento de una cinética de reacción.

En el primer capítulo se estudia la incidencia de los cambios de parámetros de fabricación de pellets: porcentaje másico, temperatura de densificación y tamaño de partícula sobre las propiedades físicas del pellet como la densidad y mecanismos de densificación. Durante el segundo capítulo se evalúa la variación en las propiedades mecánicas de los pellets ante cambios en los parámetros de fabricación. El tercer capítulo se enfoca en estudiar los cambios dinámicos de la estructura de los pellets durante el proceso de combustión mediante observación y análisis de pérdida de masa hasta el final de la reacción. En el último capítulo se establecen las conclusiones generales del estudio y las recomendaciones finales.

1. Capítulo 1. Incidencia de parámetros de fabricación en las propiedades físicas de los pellets elaborados a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón mineral

1.1 Introducción

Debido a la creciente demanda energética mundial, nuevas fuentes de energía y metodologías de generación energética han sido estudiadas y adoptadas. En este aspecto la biomasa conforma una importante fuente de energía renovable a nivel mundial; cerca del 50% de la energía renovable generada proviene del consumo de biomasa, que puede aprovecharse a partir de su combustión directa o empleando mediante diferentes rutas de transformación como la pirolisis, gasificación, fermentación anaerobia, entre otras. [22]. Su uso se ha popularizado debido a los beneficios ambientales asociados al considerar esta materia prima como un combustible de carbono neutro, si se tiene en cuenta que durante su combustión se libera a la atmósfera el CO_2 que previamente fue captado por la planta durante su proceso de crecimiento.[23]

La producción de biocombustibles densificados, llamados pellets o briquetas, es una alternativa empleada que permite solventar las desventajas ligadas al uso directo de la biomasa. Estos combustibles son producidos a partir de diferentes fuentes de biomasa lignocelulósica, luego de una serie de procesos físicos tales como secado, trituración, tamizado, compresión y enfriamiento; dando como resultado un producto homogéneo, de estructura consolidada, baja humedad y alta densidad energética.[24]

Debido a los múltiples beneficios energéticos y ambientales que genera la utilización de combustibles densificados su tasa de consumo y producción se ha incrementado en los últimos 20 años. Mientras en el año 2000, la producción en masa de estos combustibles densificados alcanzó los 2 millones de toneladas, para el año 2015 su producción pasó a ser cerca de 37

millones de toneladas mostrando un incremento del 92%. Se espera que para el año 2020 alcance los 45.2 millones de toneladas[25]. Este comportamiento se ha visto influenciado por múltiples políticas nacionales y tratados internacionales que han permitido la transición desde los combustibles fósiles hacia la adopción de combustibles renovables y su uso mixto en co-combustión.

El proceso de densificación le otorga al biocombustible características físicas uniformes, baja humedad y alta densidad energética. Estas características permiten que el combustible pueda ser alimentado de forma continua en calderas y estufas, reduciendo sus costos asociados al almacenamiento y transporte.

La biomasa residual generada como subproducto de la industria forestal es la principal materia prima empleada para la producción de combustibles densificados; sin embargo, cualquier fuente de biomasa lignocelulósica, puede ser empleada. El objetivo es que la producción de biocombustibles no compita con otras fuentes energéticas o alimenticias. [3] [23][26]

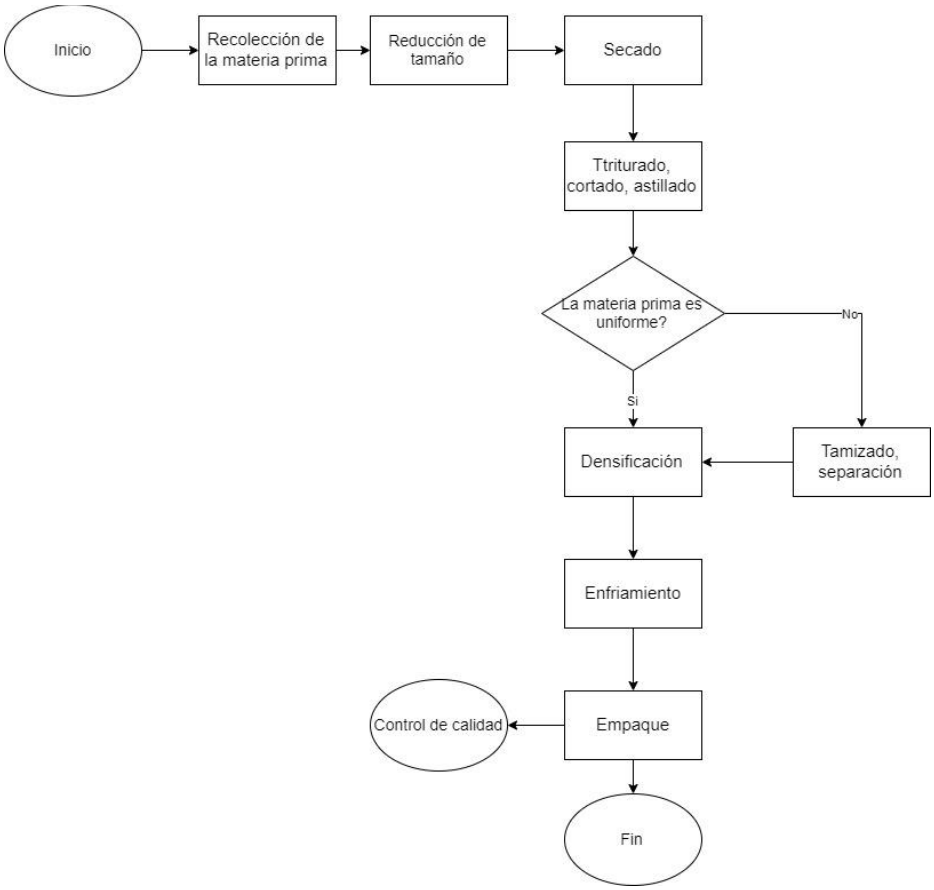
La biomasa vegetal esta principalmente constituida por lignocelulosa que es una mezcla de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina que forman el componente primario de las paredes celulares de las plantas. La celulosa, un compuesto formado por polímeros de glucosa, conforma las paredes celulares y estructurales de la planta [27]. La hemicelulosa (Poliosa) se asocia a la celulosa y es una mezcla de polisacáridos con ramificaciones que permiten el soporte multifuncional de la planta [28]. Por último, la lignina se encuentra formado a partir de fenil propano y se asocia al crecimiento de la planta otorgando propiedades tensoriales y de resistencia [29]

Las propiedades de los pellets producidos se ven afectadas por la composición de la materia prima empleada y las condiciones de operación establecidas durante el proceso de densificación, estos factores afectan directamente las relaciones intrínsecas de los constituyentes de la biomasa produciendo nuevas relaciones estructurales. En este caso, la lignina tiene un papel importante dado que posee propiedades termoplásticas, que dependiendo de la temperatura del proceso permiten su fusión y difusión entre las estructuras del material densificado sirviendo como aglomerante durante la conformación del pellet.[24] [30] [31]

a. Producción industrial de pellets

La producción de biocombustibles densificados a nivel industrial incluye una serie de etapas productivas presentadas en la **Figura 1-1**. Inicialmente debe hacerse la recolección de la materia prima, es necesario aclarar que la materia prima estará supeditada a la disponibilidad del recurso y que en caso de usarse biomasa residual su disponibilidad variará de acuerdo a la tendencia del mercado.

Figura 1-1 Diagrama de proceso para la producción de combustibles densificados



Recolección y reducción de tamaño de la materia prima

Una vez recolectada la materia prima, se procede a una primera reducción de tamaño o astillado seguido por un proceso de secado.[12] Dicho secado debe garantizar que la humedad en la materia prima sea homogénea y cercana al 10%. [32]

Luego del secado se desarrolla un proceso de triturado, cortado y astillado. Dicha etapa asegura que el tamaño de partícula de la biomasa sea homogénea; diferentes estudios han

demostrado que este parámetro afecta el proceso de densificación y conformación del combustible densificado, modificando los mecanismos de formación del pellet. [33][34][35]

El proceso de tamizado y separación del material se emplea con el fin de asegurar que las estructuras dentro del pellet tendrán un tamaño homogéneo y su formación será estable.

Finalmente, se lleva a cabo la densificación del material. En esta etapa el material es comprimido conformando el combustible sólido; dependiendo de la materia prima y la calidad del producto se añaden aglomerantes en esta etapa que permiten mejorar las condiciones del producto final.

El proceso general culmina con una etapa de enfriamiento. Es necesario considerar que debido al proceso de compresión la temperatura dentro de la matriz aumenta, generando un incremento de la temperatura de la materia prima empleada, permitiendo la activación térmica de la lignina y su difusión a través del pellet, una vez el pellet es expulsado de la matriz debe ser enfriado para que la lignina pueda solidificarse y conformar el pellet.

Kalyllan, [36] estableció un estudio primario sobre las variables del proceso de densificación y las características de la materia prima y su influencia sobre el producto final. En este caso definió como factores de influencia, la humedad, la composición, las condiciones de peletización, la temperatura de trabajo y el tamaño de partículas como factores que afectan el mecanismo de conformación del combustible sólido.

Uso de aglomerantes

Los aglomerantes son aditivos que permiten modificar las propiedades del producto final, mejorando considerablemente las propiedades del mismo, cambiando su resistencia, estabilidad térmica y procesos de combustión. Sin embargo, es necesario considerar que su uso está asociado a un incremento en el costo del producto y modificaciones en los parámetros de operación del equipo de densificación. Los aglomerantes usados industrialmente pueden ser clasificados inicialmente en tres tipos: orgánicos, inorgánicos y compuestos.

Los aglomerantes inorgánicos, permiten una mejor adhesión de las partículas, disminución de las emisiones contaminantes, retención de azufre y mayor resistencia a la adsorción de agua; el costo de este tipo de aglomerantes puede variar de acuerdo a sus propiedades. Este tipo de aglomerantes pueden disminuir la energía entregada por el combustible, aumentar el contenido de cenizas del producto además de incrementar el precio final del producto manufacturado. [37]

Los aglomerantes orgánicos, se obtienen directamente de la biomasa, tienen muy buenas propiedades térmicas pues pueden ser descompuestos a altas temperaturas dando al pellet resistencia y estabilidad estructural, adicionalmente, son libres de compuestos azufrados. El principal aglomerante orgánico es la lignina y sus derivados, este es un biopolímero que se encuentra presente en la biomasa, hace parte de su estructura física y le otorga a la biomasa flexibilidad. La lignina tiene unas fuertes propiedades adhesivas puesto que al alcanzar su temperatura de transición vítrea este compuesto logra fluir entre las estructuras que forman el pellet y conformar una matriz estable. Cuando se emplean aglomerantes orgánicos aumentan las propiedades cohesivas entre las partículas del pellet, se evita añadir al pellet materiales azufrados o aumentar excesivamente el costo de manufactura del combustible final, así mismo el contenido de cenizas no es modificado y las propiedades reactivas de la biomasa se conservan. La principal desventaja del uso de aglomerantes orgánicos es la inestabilidad térmica del combustible y el aumento de volátiles durante la combustión [37] [38]

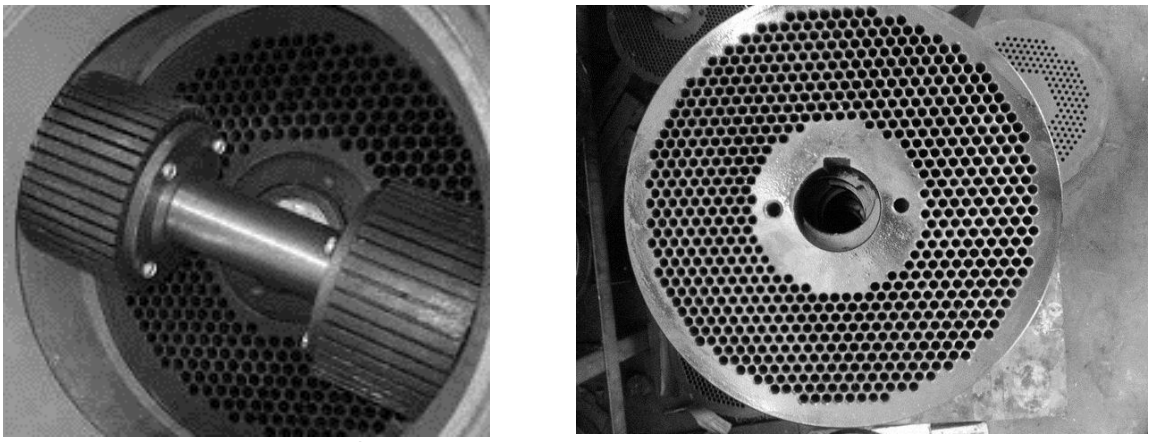
En los aglomerantes compuestos se emplean mezclas de uno o más aglomerantes compatibles, que permiten combinar las ventajas de los aglomerantes que los contienen, su costo, propiedades y ventajas dependerán del tipo de aglomerantes usados y la composición de la mezcla empleada. Su uso está asociado a un aumento en los costos de manufactura y el cambio de sus propiedades. El estudio de los aglomerantes compuestos y su efecto sobre los biocombustibles sólidos es un paradigma de investigación actual. Zhang et al [31] hizo una recopilación de los principales estudios de peletización empleando mezclas de aglomerantes orgánicos e inorgánicos, sus ventajas y desventajas.

b. Equipo de peletización

Los equipos de peletización pueden ser clasificados principalmente en dos tipos: los de matriz plana (**Figura 1-2**) también llamadas de esfuerzo horizontal y los anulares (**Figura 1-3**) también llamados de esfuerzo vertical.

Así mismo, estos equipos pueden dividirse en peletizadoras de gran y pequeña escala. Los equipos de pequeña escala incluyen prensas hidráulicas uniaxiales y prensas manuales.

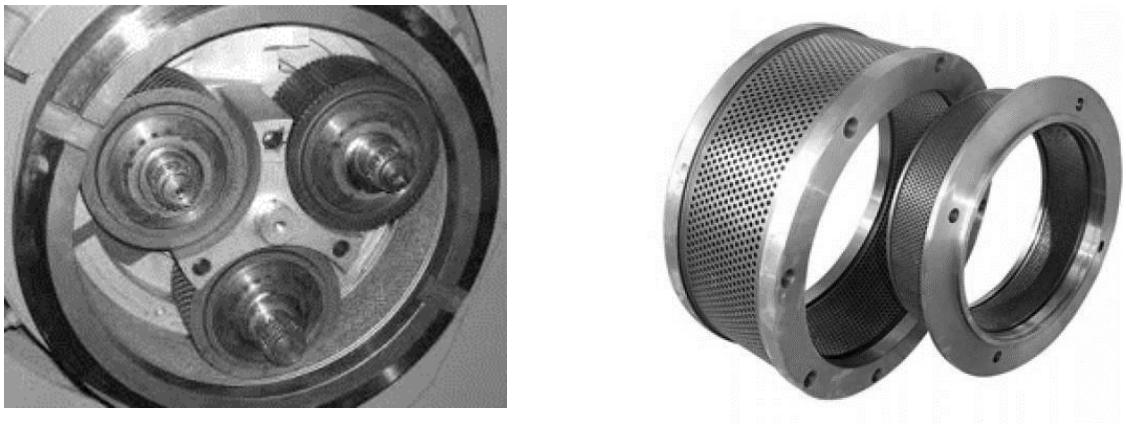
Figura 1-2 Peletizadora de matriz plana



Imágenes tomadas de KMEC Engineering [39]

En cada caso existe una matriz perforada. Dicha matriz puede ser modificada para cambiar el diámetro de los pellets obtenidos, una vez el material llega a la matriz, un tornillo fuerza el material para que sea extruido por la abertura. A medida que el proceso de peletización se desarrolla, la fricción entre el material, el tornillo y la matriz hacen que el sistema general aumente su temperatura. Las condiciones de operación pueden ajustarse al modificar la presión entre la matriz y los tornillos.[40]

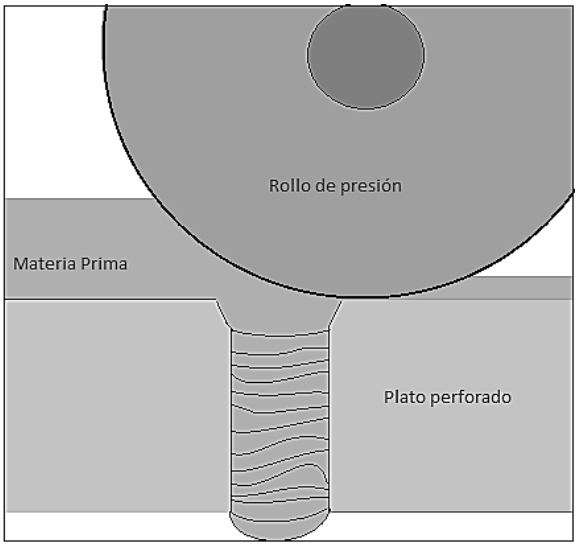
Figura 1-3 Matriz anular



Imágenes tomadas de [41]

Al usar un sistema de matriz plana se puede regular la velocidad de giro y los altos torques en el sistema, situación que ocurre en los sistemas anulares. Al modificar la velocidad de giro es posible evitar las vibraciones del sistema. En los equipos de matriz plana normalmente no existe una restricción sobre el largo del pellet, este se corta debido al peso del mismo, mientras que en las peletizadoras anulares el largo está restringido por el diseño del anillo. (**Figura 1-4**)

Figura 1-4 Formación del pellet.



Adaptado de Alakangas, 2002 [42]

En las peletizadoras planas el sistema de lubricación y de transmisión es sumamente sencillo, así como la lubricación del equipo. La ventaja más importante de los sistemas de matriz plana es que es posible hacer la peletización sin usar aglutinantes, en este equipo la presiones son significativamente mayores por unidad de área que con los sistemas anulares.[40][43]

c. Mecanismos de densificación

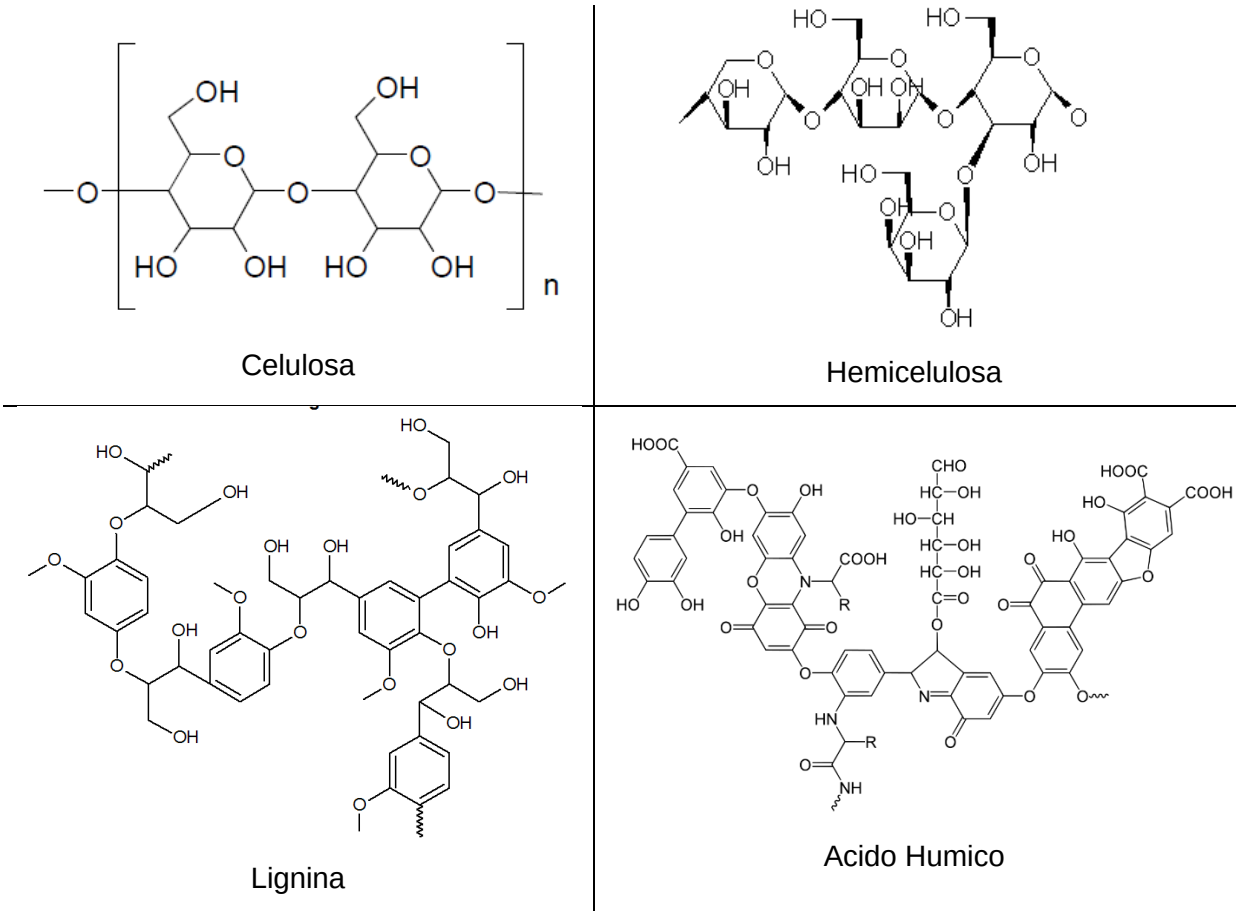
Es necesario considerar que existen diferentes mecanismos de conformación del biocombustible densificado que pueden dividirse en dos grupos principales, la formación del densificado sin aglomerante y la formación del pellet con aglomerante en frio.

Cuando el mecanismo de densificación no lleva algún tipo de aglutinante se asume que la formación del pellet depende principalmente de las fuerzas asociadas a las moléculas del pellet y sus interacciones, así como de la composición de su materia prima y aquellos compuestos que posean una transición plástica a temperaturas moderadas de operación, por ejemplo, la lignina presente en la biomasa, que en este caso puede actuar como aglomerante. En el caso de la densificación de carbón y sus mezclas con biomasa, el biocombustible densificado se verá influenciado por el tipo de carbón, su contenido de asfaltina y acido húmico, que son compuestos aglomerantes. (**Figura 1-5**) En este caso la asfaltina puede operar como aglomerante puesto que en temperaturas entre los 70-90ºC pasa a un estado plástico que le

permite fluir entre partículas y solidificarse nuevamente posteriormente, formando puentes sólidos. [38] [44]

El mecanismo de densificación por fuerzas intermoleculares para carbones está sustentado por una teoría coloidal, que establece que los carbones de rango medio o alto (con alto contenido de asfaltina y ácidos húmicos) pueden comportarse como una mezcla coloidal, puesto que el material está compuesto por un sólido y un líquido capaz de fluir; el compuesto sólido básicamente son partículas pequeñas de ácido húmico. Mientras el carbón sea sometido a altas temperaturas es posible aumentar la cohesión entre las partículas adyacentes del carbón, haciendo que la distancia entre partículas se reduzca. Las partículas son pequeñas, su área superficial estándar es alta y las fuerzas de enlace entre las moléculas del pellet crecen.

Figura 1-5 Principales compuestos asociados a la aglomeración de materiales durante la densificación

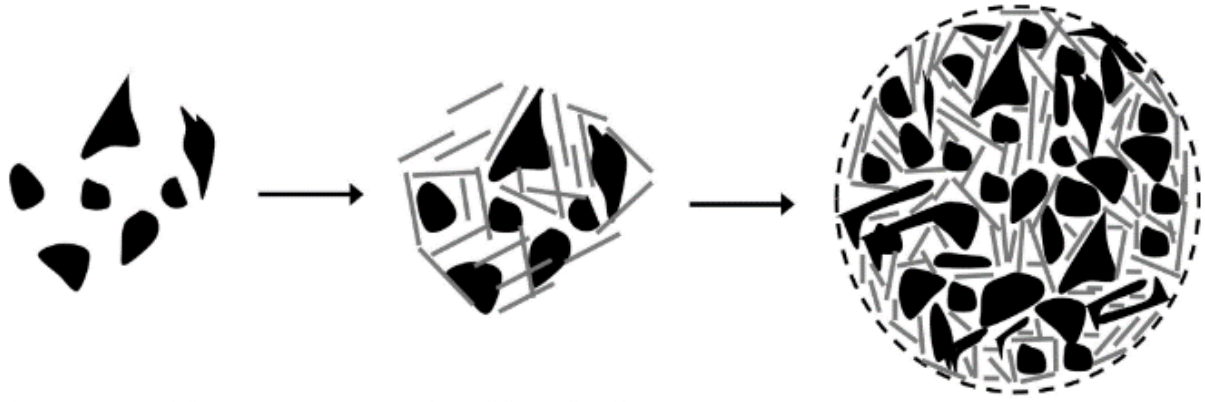


La teoría coloidal no permite por si misma explicar el proceso de generación del pellet en mezclas de carbón y biomasa, de modo que existe una teoría asociada a la capilaridad del material que sostiene que la materia prima posee capilares hidratados, cuando dichos capilares son comprimidos el agua de los poros sale formando una película sobre la estructura del pellet, una vez el pellet sale de la matriz la presión dentro de los capilares disminuye y el agua es re absorbida, situándose entre los espacios internos produciendo una tensión superficial interna, de ese modo las moléculas pueden unirse por fuerzas de Van der Waals y la fuerza misma del capilar, conformando de este modo la estructura del pellet. Esta hipótesis puede explicar la influencia de la humedad sobre el proceso de densificación y la importancia de hacer un seguimiento y control de la misma [43][45]

De acuerdo con Zhang [31] cuando se densifica carbón, parte de la estructura del mismo se rompe y los enlaces débiles pueden reconformarse formando enlaces insaturados, esta modificación química genera una carga superficial en el combustible, cuando el agua es absorbida nuevamente los cationes del agua se establecerán como una película superficial, haciendo que la unión estructural sea por diferencia de polaridades.

El principal mecanismo físico de densificación es el entrabamiento mecánico, en este método las fibras de la biomasa por acción de la presión y forma de la matriz logran posicionarse entre las partículas de gran tamaño o partículas discretas, rodeándolas y evitando que se desliguen de una estructura central. (**Figura 1-6**)

Figura 1-6 Entrabamiento mecánico[38]



El contenido de humedad puede favorecer en primera instancia la compactación del material, sin embargo, es necesario considerar que esta misma humedad puede generar inestabilidad en

los enlaces y entrecruzamientos de la biomasa. La presión de trabajo es un factor que afecta directamente el proceso de compresión, puesto que uno de los mecanismos de formación del pellet es la disminución del espacio entre partículas y la aparición de puentes, enlaces y demás atributos aglomerantes; finalmente la temperatura de trabajo también tiene un efecto directo sobre el proceso de peletización, puesto que afecta el transporte de la lignina a través de la estructura del pellet, aglomerantes adicionales al proceso, entre otros.[31]

1.2. Materiales y métodos

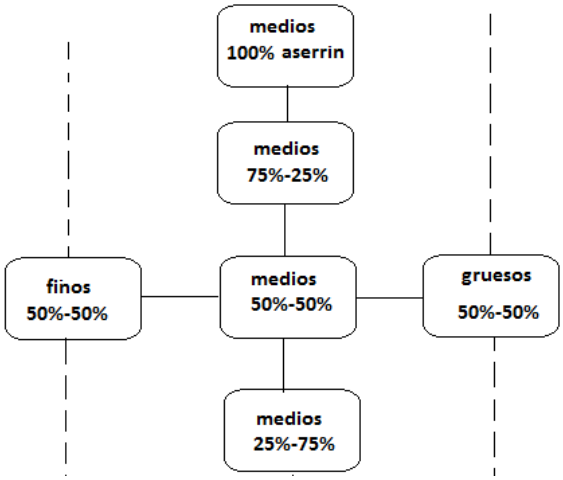
a. Diseño experimental

A continuación, se presenta el procedimiento para la fabricación de los pellets. La metodología incluye la caracterización de las materias primas, pretratamiento, mezclado y densificación.

Las mezclas de biomasa y carbón se hacen a partir de la combinación de dos parámetros: (**Figura 1-7**) El tamaño de partícula 4,76- 1,19 mm (Gruesos), 1,19- 0,297 mm (Medios) y partículas con tamaños inferiores a 0,297mm (Finos) y el porcentaje másico de las mezclas aserrín de pino y carbón, obteniéndose los porcentajes 100 – 0 %, 75 – 25 %, 50 - 50% y 75%-25% respectivamente.

El diseño de experimentos es de tipo central compuesto, dado que permite establecer una superficie de respuesta ante el cambio en la concentración de alguno de los compuestos, la evaluación del cambio de parámetros se realiza modificando un factor del proceso y manteniendo los otros constantes.

Figura 1-7 Diseño de experimentos



b. Caracterización inicial de las materias primas

El aserrín es recolectado de un aserradero local, donde se emplea aserrín de pino como materia prima para la fabricación de pellets, mientras que la muestra de carbón es obtenida a través del servicio del Servicio Geológico Colombiano, de una mina de carbón ubicada en el municipio de Ráquira, Boyacá.

Del aserrín de pino *spp*[1] recolectado se selecciona una muestra de 60 kilogramos que es llevada al laboratorio de Plantas Térmicas y Energías Renovables. La caracterización de las materias primas se realiza en el momento en el que la biomasa es recolectada, sin algún tipo de pretratamiento. En este estudio no se consideran modificaciones de las propiedades por tiempo de almacenamiento de la materia prima, zona de recolección o fecha de análisis.

La **Tabla 1-1** resume las normas empleadas para la evaluación de las características fisicoquímicas de las materias primas.

Tabla 1-1 Normas de caracterización de materia prima

Prueba	**Norma**
Análisis próximo de las materias primas	
Humedad	ASTM D3302
Contenido de cenizas	ASTM D7582-15
Contenido de azufre	ASTM D4239
Materia Volátil	ASTM E872-82
Poder Calorífico	ASTM D5865
Análisis ultimo	
Humedad total	ASTM D3302
Cenizas	ASTM D7882
Composición elemental	ASTM D5373-14
Densidad aparente	ASTM E873-82

Para el análisis próximo y el análisis ultimo las muestras fueron enviadas

Así mismo se realiza el análisis de composición macromolecular del aserrín establecido a partir de análisis bromatológico mediante el método de Van Soest con el objetivo de determinar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, estudio hecho en el laboratorio Calderón en Bogotá, Colombia. Para la prueba se toma una muestra de 100 gramos de biomasa seleccionada a partir de cuarteo manual de una muestra de 10 libras.

[1] La denominación *spp,* denota todas las especies de un mismo género.

c. Pretratamiento de las materias primas y mezclas

La materia prima se separa de acuerdo a la metodología presentada por Forero [33]. En el laboratorio de Plantas Térmicas y Energías Renovables se realiza un secado de la materia prima hasta una humedad del 10% con el fin de asegurar homogeneidad. Posteriormente, el tamaño de la materia prima se reduce por trituración y se tamiza en tres grupos con una distribución de partícula: 4,76- 1,19 mm (Gruesos), 1,19- 0,297 mm (Medios) y partículas con tamaños inferiores a 0,297mm (Finos). Este tamizado se realiza empleando los tamices malla 4, 16, 50 y fondos con sus tres fracciones representativas. La densidad aparente se determina de acuerdo a la norma STM E873 - 82(2019).[46]

d. Proceso de densificación

Tamizado

El proceso de tamizado se realiza empleando una unidad tamizadora ubicada en el Servicio Geológico Colombiano, modelo: RoTap RX-29, opera con un voltaje de 115V. 50Hz. Es una unidad estacionaria de trabajo pesado, realiza Movimientos rotativos y trepidatorios. Es operada con 278 oscilaciones por minuto y 150 Taps (golpes) por minuto.

Mezclado

Una vez el material es tamizado y clasificado de acuerdo a los tres tamaños de partícula establecidos, se procede a hacer un mezclado de acuerdo a las fracciones másicas definidas, 100 aserrín, 75-25% aserrín – carbón, 50-50% aserrín –carbón y 25 - 75% aserrín – carbón. La homogenización se hace mediante un mezclado manual.

Equipo de densificación

Para las pruebas de densificación se emplea una peletizadora comercial de matriz plana, presentada en la **Figura 1-8**, con una matriz perforada con orificios avellanados de diámetro 6 mm (**Figura 1-9**). Este equipo fue adquirido como parte del proyecto de investigación *"Análisis energético de un sistema de aprovechamiento de residuos de biomasa y carbón para la producción de biocombustibles densificados, generación de gas de síntesis mediante procesos de descomposición termoquímica y su uso en motores de combustión interna"*, desarrollado durante el periodo 2016-2018, con la participación de la Universidad Nacional, Universidad ECCI, Universidad Cooperativa y la Universidad Jorge Tadeo Lozano.

Figura 1-8 Equipo de peletización

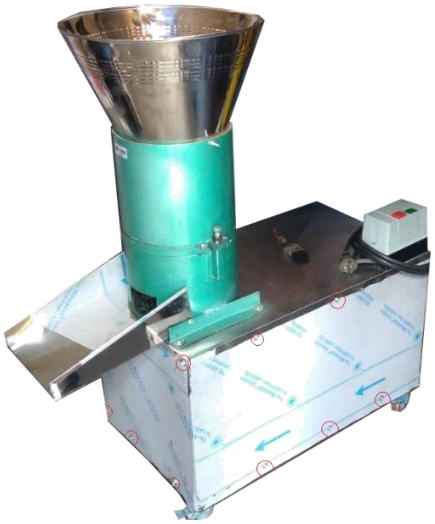
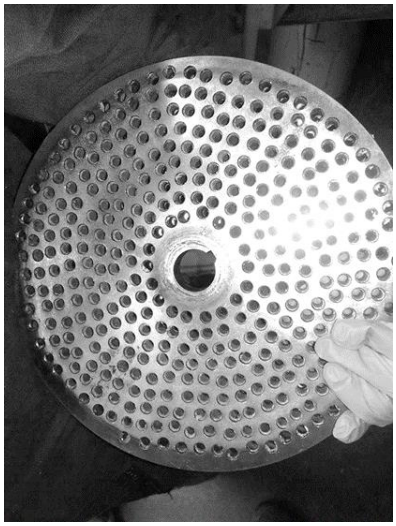


Figura 1-9 Matriz plana



Las especificaciones del motor del equipo se presentan en la **Tabla 1-2**

Tabla 1-2 Datos técnicos del motor

Datos técnicos			
Modelo	Y132S1-2	**Revoluciones**	3600 RPM
Potencia	5.5 KW- 7.5 HP	**Voltaje**	220/440 V
Corriente nominal	22.1 /11.0	**Frecuencia**	60 HZ
Eficiencia energética	85.5%	**Grado de protección**	IP54
INS. CL	F	**Serial No.**	FD0209162068

Densidad aparente

La densidad aparente de las materias primas se establece de acuerdo con la norma ASTM E873 - 82(2019) para las materias primas puras en los tres diferentes tamaños de partícula establecidos para el presente estudio. En cada caso se emplea un recipiente de capacidad 16,63 cm^3 de acuerdo con la norma y se usa una balanza analítica Marca Denver Inst. Co modelo AA 160. De cada prueba se hacen 10 repeticiones con el fin de hacer un posterior manejo estadístico.

Relación de compresión

Para el análisis del proceso de densificación se realiza la evaluación de la relación de compresión de las materias primas, definida como la relación entre la densidad de los pellets formados y la densidad a granel de las materias primas, como se presenta en la **Ecuación 1-1**

$$Relación\ de\ compresión = \frac{Densidad\ de\ los\ pellets}{Densidad\ de\ la\ materia\ prima\ \text{sin}\ prensar}$$ **Ecuación 1-1**

Para la determinación de la densidad se emplea la metodología establecida en la norma EN-7135 para combustibles densificados donde se evalúa una relación directa entre la masa del pellet individual y su volumen (**Ecuación 1-2**). Para el cálculo del volumen del pellet se considera al mismo como un cilindro de base 6 mm y la altura determinada empleando un calibrador pie de rey.

$$densidad = \frac{m_{Particula}}{V_{\ particula}}$$ **Ecuación 1-2**

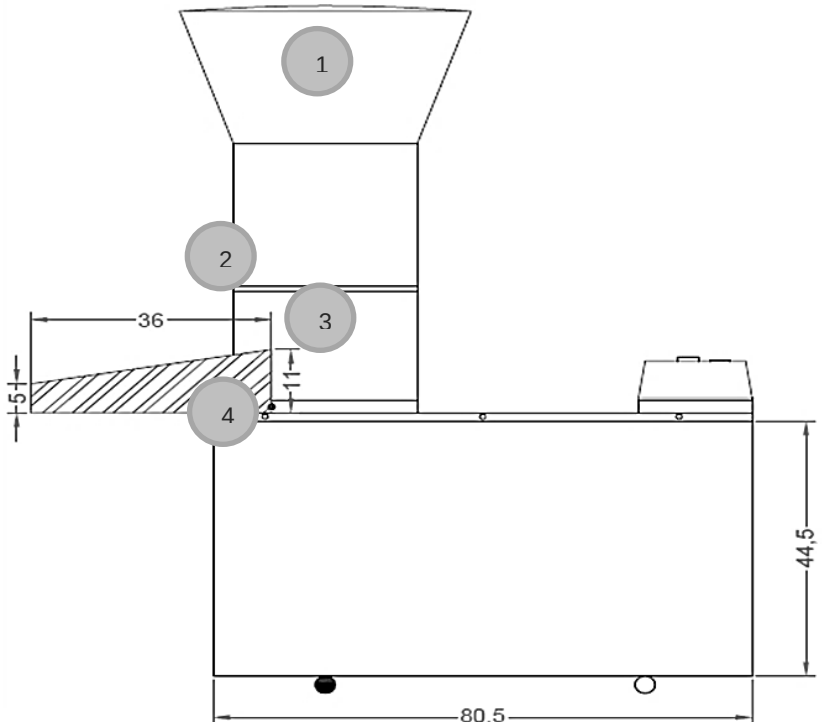
e. Efecto de la temperatura

La temperatura del proceso tiene una influencia directa sobre las relaciones presentes en las macromoléculas que componen la biomasa y los compuestos que se encuentran en el carbón, puesto que su modificación puede hacer que estos alcancen su temperatura de transición vítrea logrando que fluyan entre las partículas densificadas conformando el pellet final.

Para la evaluación de la temperatura se emplea un termómetro infrarrojo marca FLUKE, con una exactitud de: < 0° C: ± (1,0° C + 0,1°/1° C) > 0° C: ± 1% o ± 1,0° C.

Del equipo de densificación se monitorean cinco puntos (**Figura 1-10**) en la estructura de la peletizadora: la tolva de alimentación en la pared interna (1), la pared externa del sistema a la altura de la matriz de operación (2), matriz (3), el tornillo de compresión y la salida del material (4)

Figura 1-10 Plano esquemático de la Peletizadora empleada



Estos puntos se eligen con el objetivo de monitorear la temperatura de la materia prima durante el proceso de densificación, iniciando por la zona de alimentación donde se registra la temperatura de la tolva. A continuación, se registra la temperatura de la pared externa del equipo a la altura de la matriz y la temperatura de la matriz, con el fin de establecer un delta de temperatura entre la estructura del equipo y la temperatura de operación interna y finalmente se toma la temperatura a la salida del material, esta última temperatura debe ser monitoreada puesto que el proceso final de la densificación es el enfriamiento y conformación final del pellet. La temperatura es tomada cada 10 minutos durante el desarrollo de cada prueba en cinco puntos diferentes alrededor de la zona elegida, posteriormente estos valores son promediados con el objetivo de establecer la temperatura media de la zona elegida.

f. Mecanismo de densificación

Para la evaluación de los mecanismos de densificación se emplea la técnica de microscopia electrónica de barrido *(Scanning electron microscope).* Esta es una técnica de caracterización desarrollada para evaluar morfológicamente los materiales, esta técnica permite sobrepasar las limitaciones expuestas por un microscopio de luz visible en cuanto a resolución y alcance; emplea un haz de electrones en vez de luz para hacer visible la muestra e identificar su

estructura. Los electrones tienen longitudes de onda cerca de 100000 veces más cortas que la luz visible, razón por la cual esta técnica permite una resolución de 0,05 nm con una ampliación de 10’000.000 x.

Los microscopios electrónicos de barrido recolectan los electrones y protones reflectados por la estructura y de este modo permiten la generación de una imagen; a medida que el haz de electrones es generado, la muestra evaluada provoca la emisión de electrones con diferentes espectros de energía, esta información permite establecer una visión de la morfología de la muestra, la estructura cristalográfica, composición y otras propiedades físicas asociadas [47]

Para este estudio se emplea un microscopio electrónico marca Phenom Pro X, con un rango de magnificación de 150.000 x, ubicado en la Universidad ECCI. Se toman 3 muestras de cada conjunto de pellets producidos y se evalúan de forma axial y lateral. Debido a la naturaleza orgánica de las muestras es necesario prepararlas con la aplicación de un recubrimiento metálico a partir de oro, lo que permite reflejar los electrones sobre la superficie del material, este recubrimiento se hace mediante la técnica de *sputtering,* durante 30 segundos en vacío.

1.3. Resultados y discusión

a. Análisis próximo de la materia prima

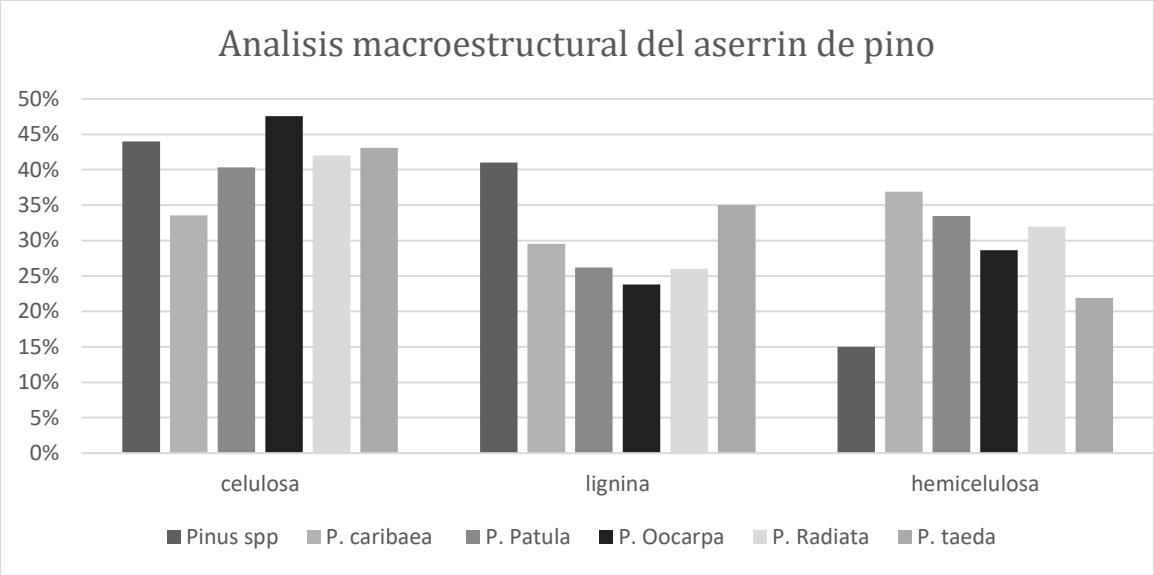
En la **Tabla 1-3** se presenta el análisis próximo de las materias primas empleadas, en este caso se evidencia un mayor contenido de humedad y un bajo contenido de cenizas para el aserrín en comparación con el carbón.

Tabla 1-3 Análisis próximo de las materias primas

	Aserrín de Pino	**Carbón**
Humedad	11,22 %	2,13%
Cenizas	0,36 %	9.19%
Materia Volátil	76,19 %	39,41%
HHV (J/kg)	18085	30640

Los resultados del análisis macroestructural se presentan en la **Figura 1-11**, allí se presenta una comparación de los datos obtenidos de la muestra de pino spp recolectada y los resultados encontrados en la bibliografía para otras especies de pino identificadas en Colombia. [48][49][50].

Figura 1-11 Composición macroestructural de la biomasa



La muestra de pino recolectada (*pino spp)* presenta una mayor concentración de lignina (41%) en comparación con la de otras especies presentadas en la literatura, donde la lignina oscila en concentraciones entre 20 y 29%. Se observa una variabilidad en el contenido de hemicelulosa siendo la de este estudio la muestra que presenta menor concentración 15%. En cuanto al contenido de celulosa la muestra de este estudio se encuentra entre los rangos de concentración reportados en la literatura entre 34 -47%. La composición de la biomasa varía de acuerdo con la especie y el desarrollo de su ciclo de vida, es necesario considerar que la proporción de cada macromolécula permite a la planta desempeñar funciones metabólicas propias de su desarrollo y que, dependiendo de la fuente de biomasa, los componentes estructurales, fibras o vasos podrán modificarse y así mismo la estructura lignocelulósica.

b. Densidad de las materias primas

En la **En la Tabla 1-4** se presenta la desviación estándar de los resultados obtenidos al hacer en análisis de las muestras

Figura 1-12 se presenta el cambio en la densidad aparente de las materias primas cuando el tamaño de partícula se modifica, entre tamaño gruesos 4,76- 1,19 mm, tamaño medio, 1,19-0,297 mm y finos < 0,297mm. La variación entre las densidades de la misma materia prima a diferentes tamaños de partícula depende de los poros y espacios intersticiales presentados en la acomodación del material en el recipiente de medición, razón por la cual la densidad de los materiales aumenta mientras el tamaño de partícula disminuye. En la **Tabla 1-4** se presenta la desviación estándar de los resultados obtenidos al hacer en análisis de las muestras

Figura 1-12 Densidad aparente Materias primas puras.

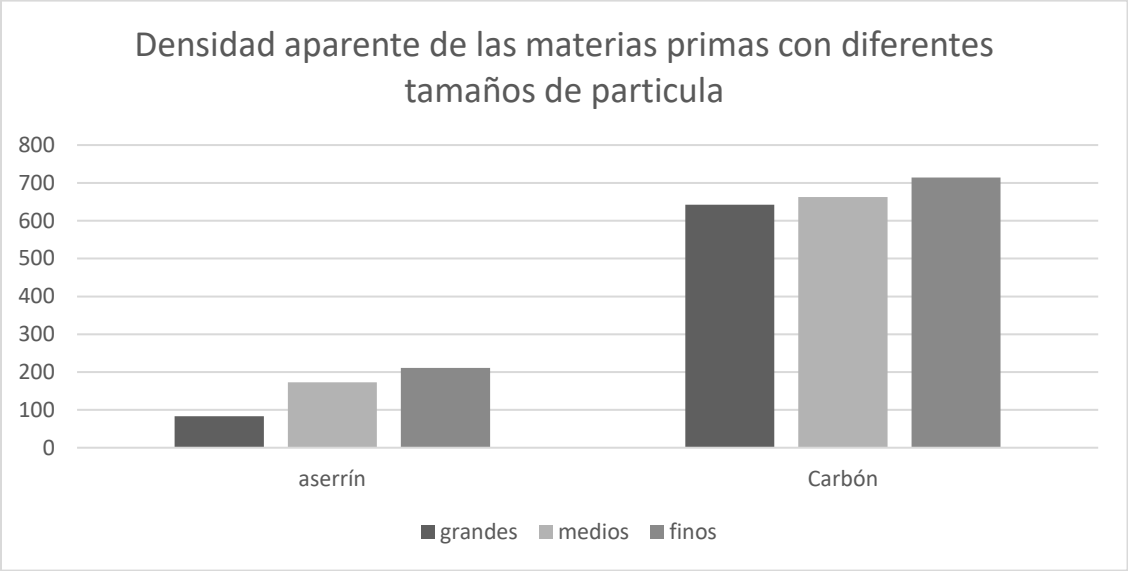


Tabla 1-4 Desviación estándar de las pruebas de densidad aparente de las materias primas con diferentes tamaños de partícula

	Composición	
Tamaño de partícula	Aserrín (100%)	Carbón (100%)
Grande	0,004	0,0018
Medios	0,003	0,0091
Finos	0,003	0,0046

Una vez caracterizado el material puro se procede a realizar las mezclas correspondientes en los tamaños de partícula definidos. (**Figura 1-13**)

Figura 1-13 Mezclas de Aserrín de pino y carbón

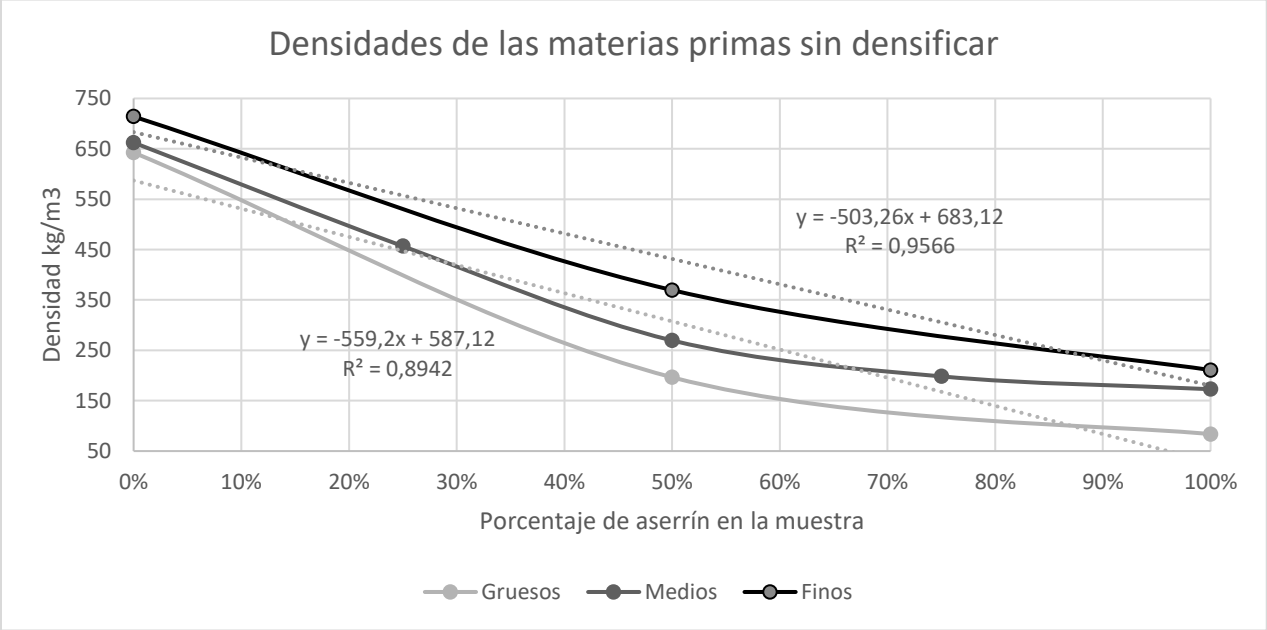
a) 100% aserrín b) 75-25% carbón - aserrín c) 50-50% aserrin carbón

d) 25-75% carbón - aserrín

e) Aserrin 100%

Una vez generadas las mezclas su densidad aparente es medida, en la **Figura 1-14** se presenta la densidad aparente de las materias primas ante cambios en el contenido de aserrín en la mezcla en un tamaño medio de partícula. En este caso, la mezcla varía desde 0% hasta 100% de aserrín en los tres tamaños de partícula establecidos; a partir de este análisis es posible evidenciar que mientras aumenta el contenido de carbón, la densidad de la mezcla se ve afectada aumentando proporcionalmente, como se había definido con anterioridad, el tamaño de partícula afecta los espacios intersticiales disponibles en la muestra, mientras más pequeña sea la partícula menos espacio disponible tendrá y su densidad aparente aumentará.

Figura 1-14 Densidad aparente mezclas de materias primas.



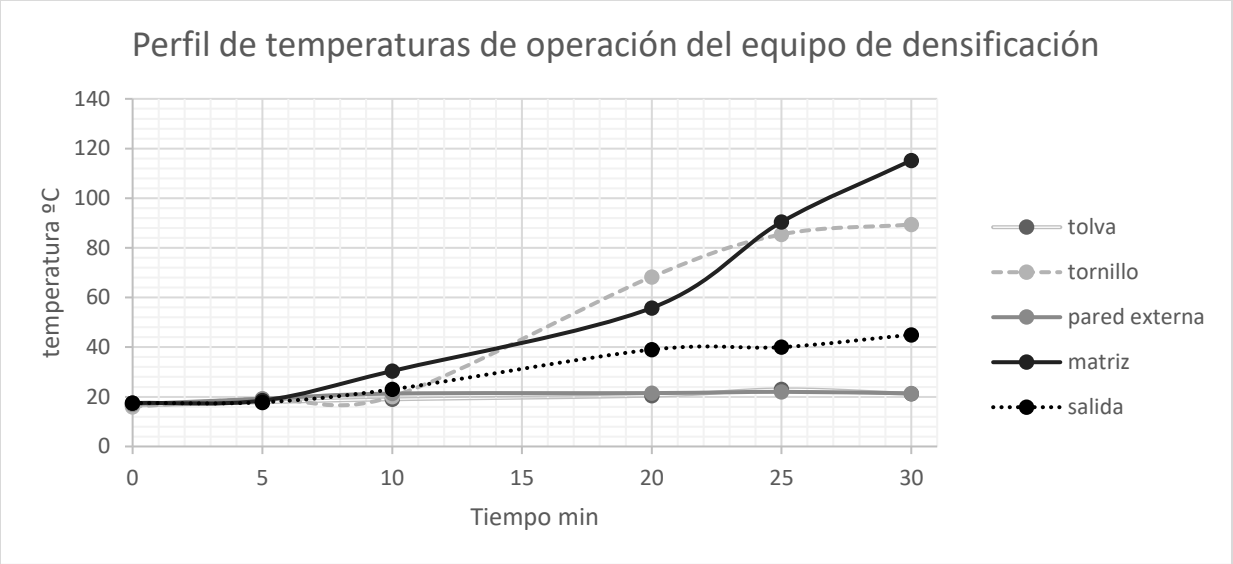
a. Temperatura de operación

Durante el proceso, la temperatura influye sobre el transporte de lignina dentro de la estructura del pellet; la fricción generada por el tornillo giratorio y la matriz plana hace que la temperatura del sistema aumente, dicho proceso es monitoreado durante la densificación de material.

En la **Figura 1-15** se presenta el perfil de temperaturas de operación para la Peletizadora mientras el equipo opera con una mezcla de aserrín y carbón 50%-50% tamaño medio de partícula, es necesario aclarar que el material tiene que ser recirculado lo que genera que la temperatura en la matriz y el tornillo aumenten rápidamente.

Al modificar la materia prima y analizar nuevamente los perfiles de temperatura es posible identificar un comportamiento aproximado al presentado en la **Figura 1-15**, en las pruebas realizadas la temperatura de la matriz siempre fue la que tuvo una mayor magnitud.

Figura 1-15 Perfil de temperaturas de operación



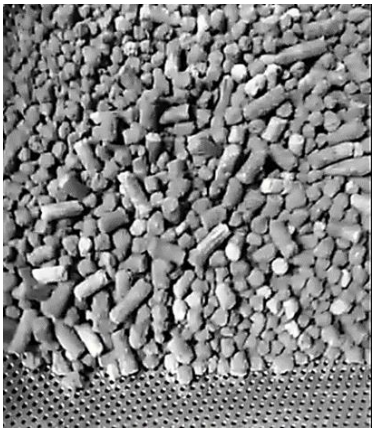
Durante las primeras etapas de alimentación de la materia prima tanto al biomasa como el sistema se encuentran a temperatura ambiente, el proceso no cuenta con un material aglomerante razón por la cual, el equipo se opera inicialmente en vacío, una vez la temperatura de la matriz alcanza los 30 ºC, se inicia la carga de la materia prima, a esta temperatura el material inicia un proceso de aglomeración y conformación de pellets débiles, a medida que la temperatura se incrementa el proceso de aglomeración mejora hasta que el pellet es conformado y extruido.

En la **Figura 1-16** se presentan algunas de las etapas del proceso de densificación, en la fase (a) se presenta la primera alimentación de la materia prima, en esta etapa el material no logra conformarse y simplemente vuelve a granularse, considerándose una temperatura inadecuada, 25 °C. En la ***Figura 1-16***- *(b)* se presenta la etapa donde inicia el proceso de calentamiento, cuando la matriz alcanza una temperatura de 40 ºC, en la ***Figura 1-16*** - *(c)* se presentan los pellets terminados, cuando se alcanza una temperatura de densificación de 80 ºC. Las pruebas desarrolladas tuvieron una duración media de 30 minutos, durante este periodo la matriz alcanza una temperatura que permite la activación de aglomerantes y la obtención de pellets. Pasado este periodo de tiempo la matriz continua su calentamiento hasta temperaturas cercanas a los 110 °C – 120 °C, a partir de esta temperatura el material presenta una perdida de humedad considerable que hace necesaria una adición extra de agua para permitir la aglomeración del material.

Figura 1-16 Formación de los pellets con respecto a la temperatura

(a) temperatura 25 °C

(b) temperatura 40 °C



(c) temperatura 80°C

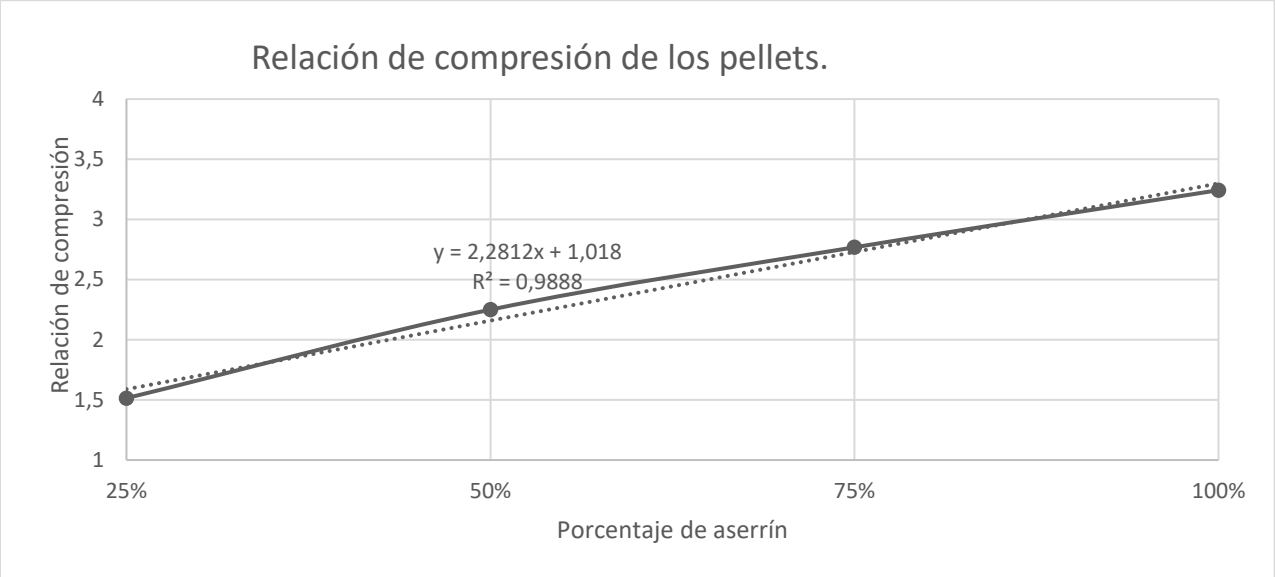
Para la operación del equipo con todas las mezclas y tamaños de partícula de las materias primas empleadas la temperatura máxima alcanzada es 136,5 º C en la zona de la matriz para una mezcla de 75-25 aserrín y carbón en tamaño medio, la única característica notable del producto final a esta temperatura de trabajo es un cambio en la coloración del producto final, tornándose más oscuro, condiciones atribuidas a la liberación rápida de la humedad.

b. Densidad de los pellets

En la **Figura 1-17** se presentan las relaciones de compresión para los pellets en el mismo tamaño de partícula y diferentes mezclas de aserrín, allí se evidencia una relación directamente

proporcional entre el aumento de aserrín en las materias primas y la capacidad de ser comprimidos y formar pellets, indicando que mientras mayor será la proporción de carbón menor diferencia de densidad tendrá la estructura del pellet con la densidad de las materias primas sin densificar.

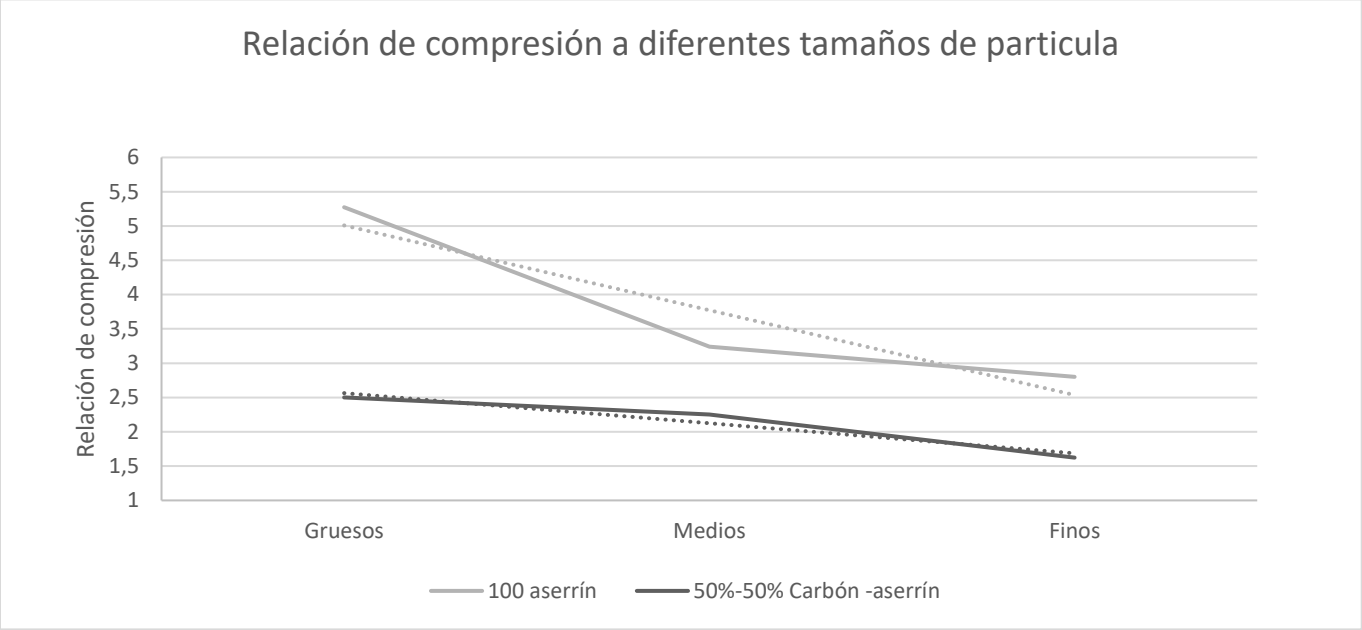
Figura 1-17 Relación de compresión de los pellets con diferente composición, tamaño de partícula medio



En la **Figura 1-18** se presenta la relación de compresión de los pellets a diferentes composiciones con los tres tamaños de partícula estudiados, en este caso es posible apreciar que los pellets de aserrín puro presentan una mayor relación de compresión en comparación con las mezclas de carbón. Los pellets elaborados con materia prima de mayor tamaño de partícula *grueso* (4,76- 1,19 mm) presentan una mayor relación de compresión que aquellos de menor tamaño de partícula *fino* < 0,297mm.

La relación de compresión es el cociente entre la densidad del pellet y la densidad de la materia prima sin densificar. Durante el cálculo de la densidad de la materia prima, no todo el volumen de análisis es ocupado, existen espacios vacíos que afectarán el cálculo final de la densidad aparente, mientras más pequeñas sean las partículas constituyentes de la materia prima menos espacio intersticial habrá entre estas, es decir menos espacios vacíos estarán disponibles durante la determinación de la densidad, la relación de compresión será menor para estos materiales en comparación con aquellos que contengan tamaños de partículas mayores, puesto que en este caso habrá menos volumen vacío por desplazar.

Figura 1-18 Relación de compresión con diferentes tamaños de partícula

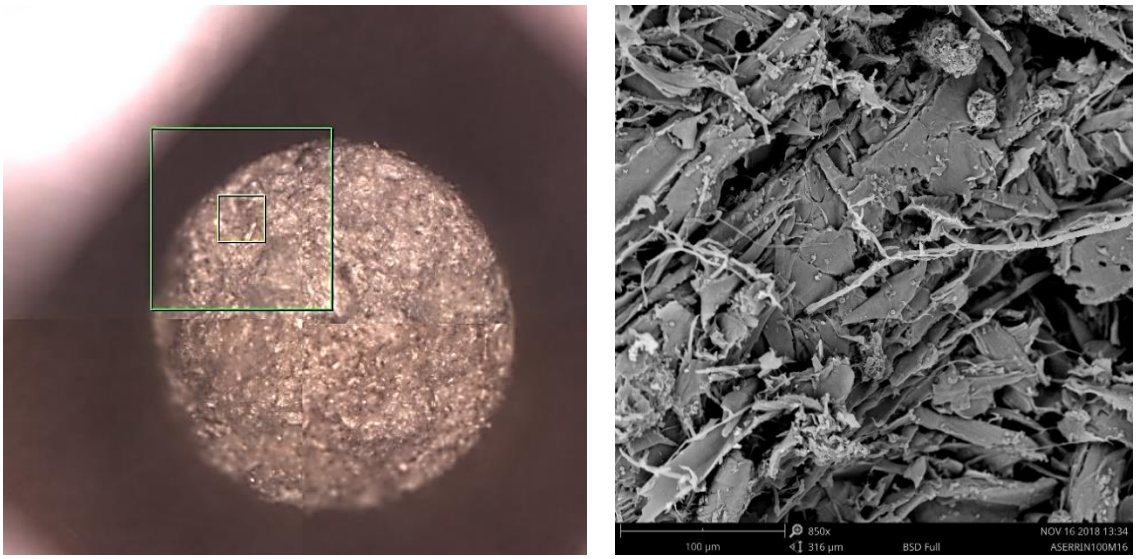


c. Mecanismos de densificación

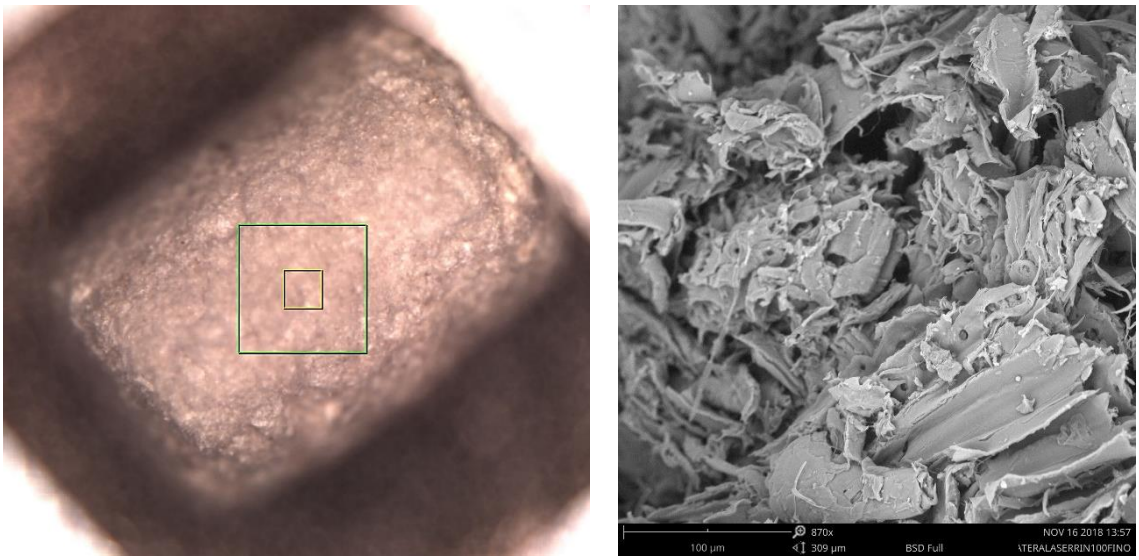
En la **Figura 1-19** se presenta una imagen SEM de un pellet de aserrín 100% tamaño de partícula *medio* (1,19- 0,297 mm), en este proceso la temperatura de trabajo se mantuvo en los 110 ºC, como se ve la biomasa posee una estructura principalmente fibrosa y con una alta cantidad de poros, no se identifica una superficie lisa. En este caso el mecanismo predominante de la formación del pellet puede atribuirse al entrecruzamiento mecánico de las fibras de aserrín. Para este caso la temperatura de operación se encuentra entre los rangos apropiados para que los polímeros naturales que componen la biomasa alcancen su temperatura de transición vítrea favoreciendo la formación de puentes sólidos, sin embargo, es necesario considerar que además de la temperatura, las condiciones de operación tienen influencia directa sobre la activación de la lignina y su difusión a través de la estructura del pellet. La presión es un parámetro que permite la activación de los polímeros, cuando estos reducen su viscosidad de flujo y aumentan su movilidad dentro de la estructura del pellet, sin embargo, esta dependerá propiamente de la acomodación de la biomasa dentro de la matriz, la viscosidad de flujo, temperatura, tamaño de partícula empleado, humedad etc. (**Figura 1-4**). Como se estableció con anterioridad, al existir un entrecruzamiento mecánico de las partículas se reduce el espacio intersticial entre cada una, favoreciendo la formación de enlaces químicos libres, que se generan a partir de la ruptura de las moléculas que conforman el sólido, formando radicales libres capaces de recombinarse de forma rápida, estas fuerzas atractivas se asocian a su vez

con las fuerzas de van der Waals y los puentes de hidrogeno que se forman al interior del solido como efecto de las diferencias de polaridades de las moléculas que conforman la materia prima.

Figura 1-19 Pellet aserrín 100% *medio*



Vista axial



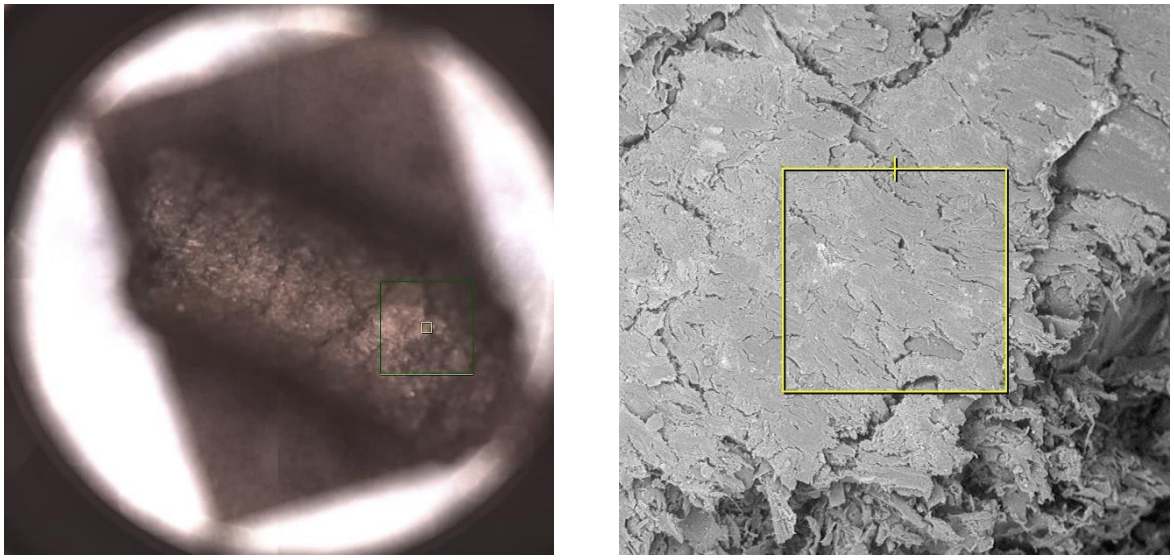
Vista lateral

En la **Figura 1-20** se presenta la imagen SEM de un pellet de aserrín y carbón en tamaño *medio* en una mezcla 50-50, temperatura de operación 125 º C en este pellet se logra presenciar una estructura lisa y brillante, esto se debe al aumento de la fricción generada por la presencia de carbón en la mezcla lo que durante el proceso de densificación permitió que la materia prima estuviera más tiempo dentro de la matriz a alta temperatura, al continuar cargando biomasa al

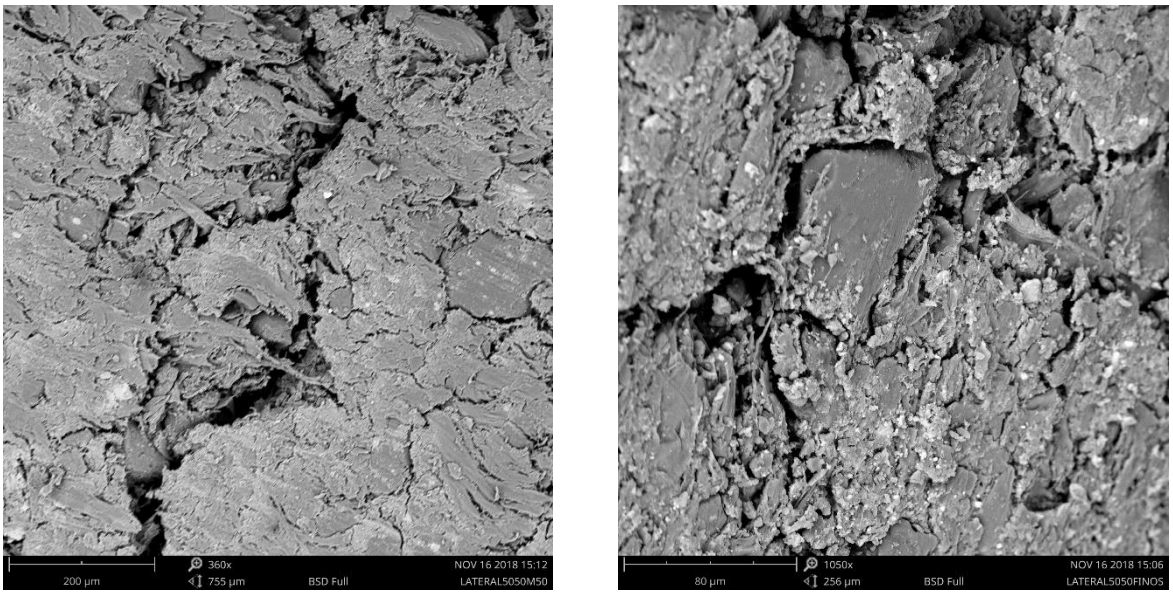
equipo de peletización se forman pequeñas capas inmóviles dentro de la matriz que forman uniones entre los aglutinantes naturales presentes en la biomasa y el carbón, disminuyendo la rugosidad del pellet. Para favorecer la extrusión del material a este proceso, se añade agua que funciona como lubricante y posteriormente mejora la formación de puentes sólidos.

En La **Figura 1-20– B** se observa la presencia de partículas de carbón entre la estructura del pellet y su acomodación entre las fibras de biomasa confirmando mecanismos de entrabamiento mecánico; adicionalmente en esta imagen es posible evidenciar las interacciones entre la biomasa y el carbón que van acordes a la teoría de capilaridad y fuerzas de interacción entre la humedad y la superficie del carbón, esta teoría sostiene que al existir un aumento de humedad, las partículas, los aglutinantes naturales y el agua forman puentes líquidos que durante la etapa de secado evolucionan a puentes solidos mucho más resistencia aumentando la adherencia superficial de la biomasa al carbón.

Figura 1-20 Pellet biomasa/carbón (50/50) tamaño medio



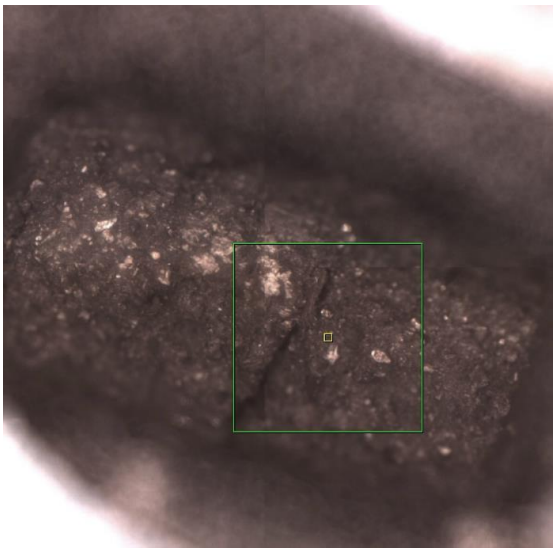
(A) Vista lateral del pellet



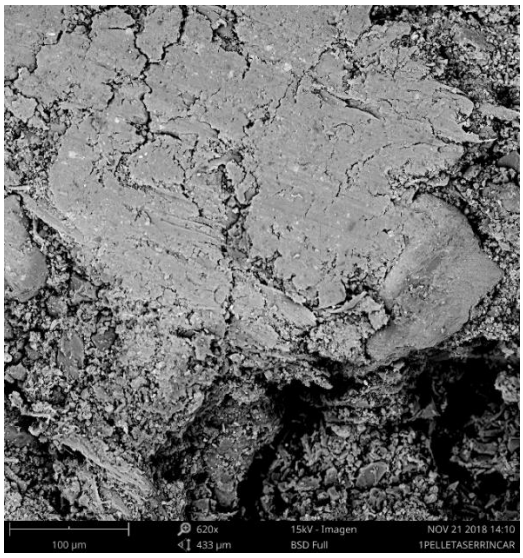
(B) Ampliación de particulas de carbón incrustadas en el pellet

En la **Figura 1-21** se presenta una imagen lateral de un pellet de aserrín y carbón con tamaño de partícula medio y composición 25-75 respectivamente, en el análisis macro de su estructura se presencian zonas de lustre, que permiten identificar zonas lisas en la estructura general del pellet. Durante el análisis SEM, se evidencia una estructura conformada y plana, que se asocia a la formación del pellet dentro de la matriz de compresión, por efecto del aumento de la fricción y la temperatura alcanzada dentro de la matriz. En este caso el mecanismo asociado a la formación del pellet principalmente tiene que ver con los puentes solidos establecidos al calentar la matriz y llevar a la temperatura de transición vítrea aquellos materiales aglomerantes. Es necesario considerar que en esta estructura el carbón tiene un papel determinante, debido a su composición y la posibilidad de agregar material aglomerante a la estructura (ácido húmico). En este caso existen dos interacciones principales: las fuerzas de adhesión y la interfase entre los puentes sólidos y las fuerzas de cohesión dentro de la estructura, las fuerzas de cohesión corresponden a las fuerzas que mantienen unidas las moléculas que conforman al pellet mientras que las fuerzas de adhesión se corresponden a aquellas fuerzas que permiten la unión de las moléculas diferentes especies presentes en la estructura del pellet, estas interacciones facilitan la unión entre las partículas que componen el pellet, pero generan mayores fuentes de falla.

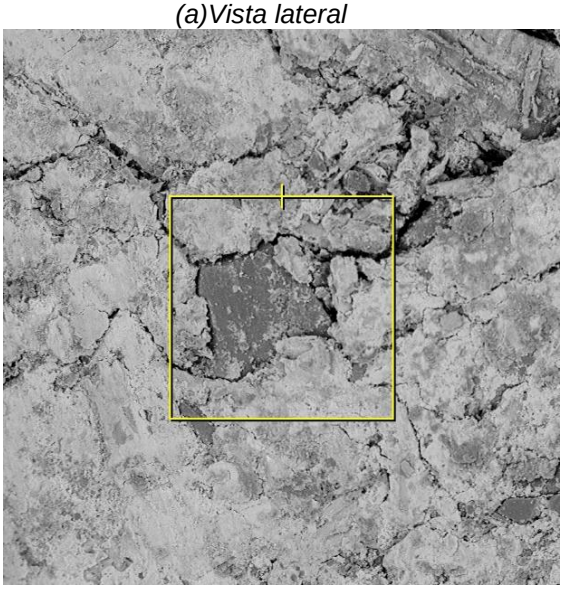
Figura 1-21 Vista lateral Pellet 25 % Biomasa- 75% carbón Tamaño medio



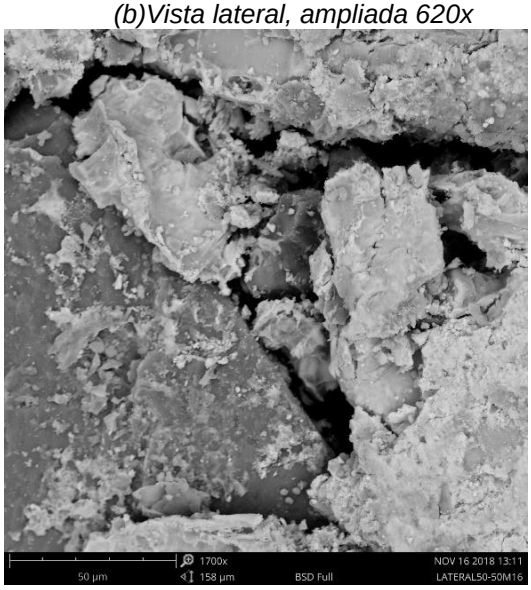
(a)Vista lateral



(b)Vista lateral, ampliada 620x



(c) incrustamiento de carbón

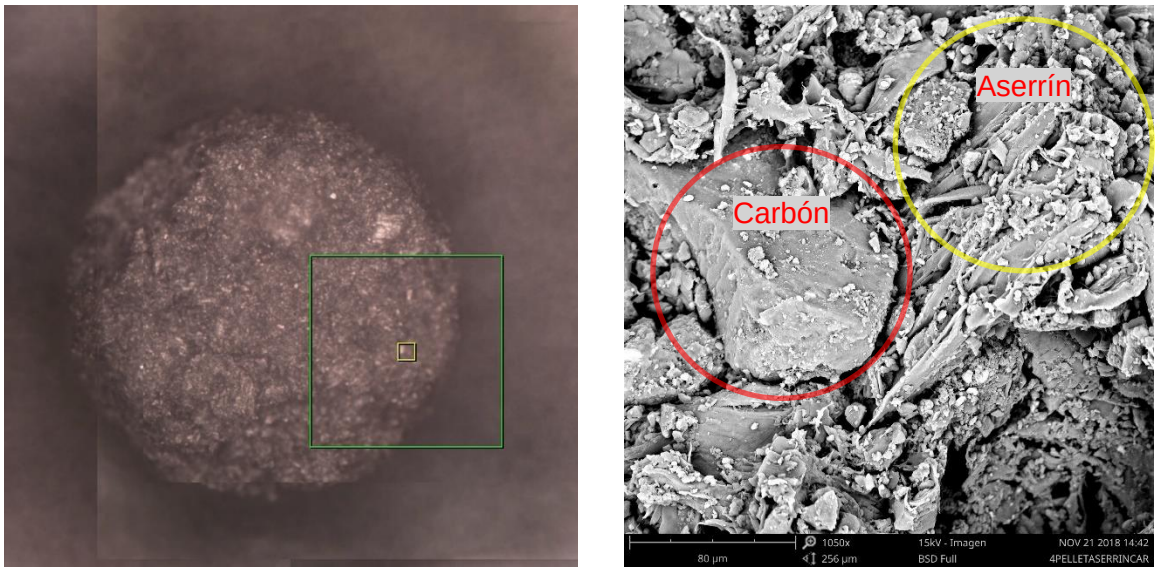


(d) Figura 1-21-c, ampliada 1700x

En la **Figura 1-22** se muestra una vista de corte axial del pellet de biomasa presentado anteriormente, en esta imagen se puede ver la presencia de carbón entrabado entre las fibras de aserrín presente en la muestra. Para la fabricación del pellet, el carbón y la muestra de biomasa son tamizados y llevados al mismo tamaño de partícula, sin embargo, el carbón aparece como una estructura discreta entrabada mecánicamente entre la estructura del pellet,

es necesario considerar que este mecanismo de densificación puede tener repercusiones en propiedades mecánicas del pellet como la resistencia.

Figura 1-22 Vista axial-Pellet de Biomasa/Carbón (25/75) tamaño medio



(A) **(B)**

En las muestras que contienen carbón es posible identificar una superficie más lisa que aquellas compuestas principalmente por biomasa, una de las razones de este comportamiento se debe al aumento de la fricción de extrusión del material a través de la matriz, de acuerdo con la literatura [51] [52] este proceso modifica la temperatura de operación y disminuye la presión de compactación del material, haciendo que su resistencia al impacto y compresión sea menor, este fenómeno se estudiará en el siguiente capítulo.

2. Capítulo 2 Incidencia de la variación de las propiedades mecánicas de pellets elaborados a partir de mezclas de aserrín y carbón ante cambios de parámetros de fabricación

2.1. Introducción

La densificación es un proceso de transformación física de la biomasa que permite mejorar las propiedades de la biomasa con el fin de usarla como materia prima para la producción de energía, a partir de este proceso es posible obtener combustibles sólidos: pellets o briquetas.

La densificación permite la valorización de residuos que anteriormente tenían poco o ningún valor energético permitiendo su aprovechamiento, reduciendo cargas ambientales atribuidas a la producción de combustibles renovables de primera generación.[53][54] La densificación es un proceso que permite otorgar al combustible sólido propiedades físicas y mecánicas homogéneas, lo que facilita su transporte y almacenamiento; Con el fin de asegurar la calidad de los productos, los combustibles densificados deben cumplir con los estándares definidos por el consumidor y el mercado, dichos estándares establecen las dimensiones del combustible, la densidad y demás propiedades asociadas al poder calorífico, análisis próximo y último. (**Tabla 2-1**). [55][56]

Tabla 2-1 Clasificación y estándares de calidad de pellets de biomasa[56]

<table>
<tr><td>EN 14961-2 y 4</td><td colspan="2">Define la clasificación de los pellets de Biomasa de acuerdo a su proveniencia</td><td colspan="2">Clasificación: A1, A2, B</td></tr>
<tr><td>EN 16127</td><td colspan="2">Define las medidas que deben tener los pellets</td><td colspan="2">Diámetro 6-8 mm, largo 3,5 y 40 mm</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Clasificación y características de los pellets</td><td colspan="2">A1 y A2 son los pellets provenientes de madera virgen o residuos de madera que no fueron tratados químicamente, ambos tipos se diferencian por el contenido de cenizas</td><td>La clasificación tipo B admite la madera tratada químicamente con productos, además de residuos y madera usada.</td></tr>
<tr><td>A1</td><td>A2</td><td>A3</td></tr>
</table>

EN 14774-1	Prueba de Humedad	<10%	<35%	Sin especificar
EN 15148	Material Volátil			
EN 14775	Prueba de Cenizas	0.7% Max	1.5% Max	3% Max
EN 14918	Poder Calorífico (MJ/Kg)	[16.5<Q<19],	[16.3<Q<19],	[16<Q<19]
EN 15103	Densidad Aparente	>600 kg/m3	>600 kg/m3	Sin especificar
EN 15370	Ash Melting Behaviour (ºC)	>= 1200	>=1100	>=1100
EN 15289	Contenido de Cloro (w-%)	<0,02	<0,02	<0,03
EN 15289	Contenido de azufre (w -%)	<0,03	<0,03	<0,04
EN 15104	Contenido de Nitrógeno (w-%)	<0,3	<0,5	<1
EN 15210-1	Prueba de resistencia mecánica	>97.5%	>97.5%	>96.5
EN 15149	Cantidad de finos (w-%)	<1	<1	<1

La generación de finos y material particulado es uno de los estándares de calidad considerado, este se asocia a las propiedades mecánicas del combustible, y se deriva principalmente de la fragmentación y abrasión de los pellets durante su transporte.

Los daños estructurales asociados a la generación de material particulado se deben principalmente a la aplicación de esfuerzos divididos en tres grupos: compresión, impacto y cizallamiento.[57]

Las fuerzas de *compresión* son producto del aplastamiento por apilamiento y empaque de los combustibles densificados; las fuerzas de *impacto* generan rupturas y zonas de falla a lo largo de la estructura del pellet finalmente las fuerzas de cizallamiento o corte se asocian con la abrasión de los bordes y superficie de los pellets.

Estudiar los combustibles densificados a partir de la cantidad de fuerza que pueden soportar y los finos que generan permite estimar la calidad de los mismos en términos de resistencia y durabilidad (parámetros mecánicos), estos parámetros industrialmente permiten optimizar la alimentación de material, identificar condiciones de acondicionamiento de material y transporte, parámetros operaciones de las etapas de producción, materias primas, entre otros, con el fin de obtener productos fuertes, duraderos y resistentes fabricados a partir de biomasa o mezclas con otros materiales. [58][57]

2.2. Materiales y métodos

A continuación, se presentan los métodos empleados para la evaluación de parámetros de resistencia y durabilidad de los pellets de biomasa estudiados.

a. Resistencia

Este parámetro se evalúa mediante la norma ASTM D440-86 homónima a la EN 15210-1, mediante la cual es posible calcular la resistencia al impacto de caída de los pellets de biomasa, en esta norma se obtiene el porcentaje másico de combustible sólido que logra soportar tres impactos de caída desde una altura de 180 cm; en la prueba una muestra es dejada caer sobre asfalto, concreto o cerámica y se evalúa su ruptura.

La prueba se hace por triplicado tomando siempre el trozo más grande de pellet que es recuperado, a partir de los resultados obtenidos es posible calcular el índice de resistencia -*IRI* que se calcula según la **Ecuación 2-1** [59]

$$IRI = 100 * \left(\frac{M}{n}\right) \qquad \textbf{Ecuación 2-1}$$

Donde M es la masa final después de las caídas y n es la masa inicial de la prueba.

Para este ensayo fueron evaluados los pellets con composición 100% aserrín y 50-50% aserrín carbón en los tres tamaños de partícula establecidos y los pellets 75%-25% aserrín carbón y 25-75% aserrín carbón en tamaño medio de partícula.

b. Resistencia a la compresión

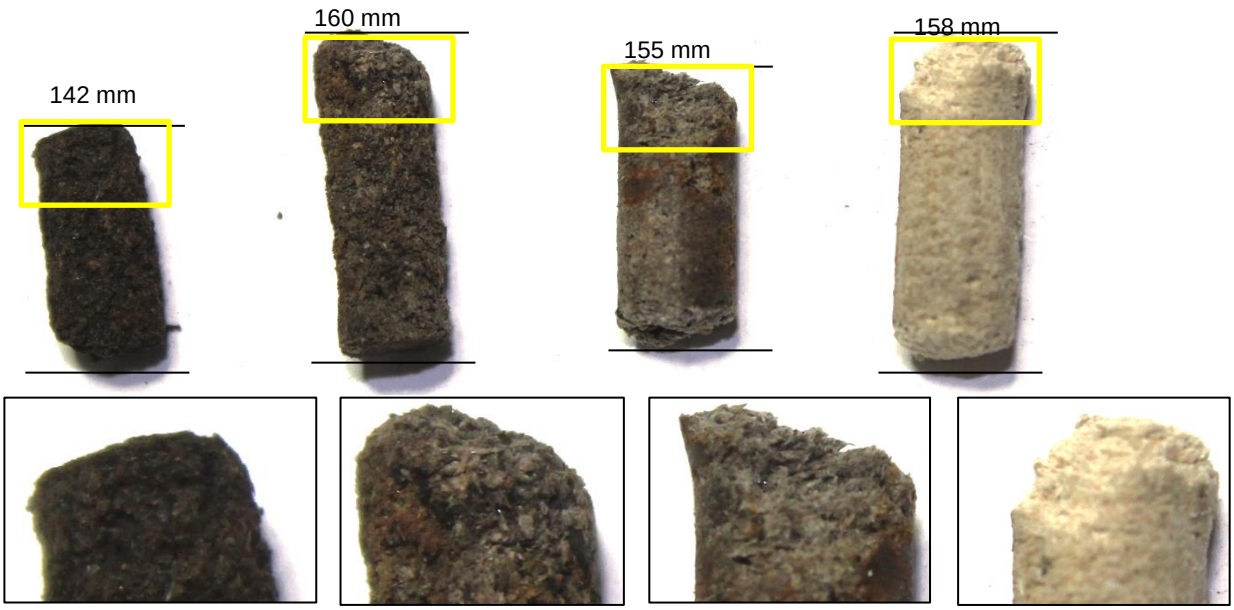
La dureza o resistencia a la compresión se definió como la relación entre la presión aplicada a un pellet y la presión que este logra soportar antes de fallar. Dicho ensayo se hace siguiendo la norma ASTM C39-96, reportando el esfuerzo máximo soportado por el material; en una Maquina universal de ensayos modelo WDW-30 fabricada por la compañía: Jinan Testing Equipment IE Corporation, ubicada en la Universidad Jorge Tadeo Lozano. La muestra es instalada en una placa fija, preservando el alineamiento de esta con la carga de compresión, puesto que se requiere una carga de tipo axial. Para este análisis se emplea una carga cuasiestática de compresión, el parámetro evaluado fue la deformación hasta el punto de fractura, debido a la sensibilidad del equipo y el tamaño de las muestras este punto final de análisis se estableció de forma visual

2.3. Resultados y discusión

A continuación, se presentan los resultados asociados a las pruebas mecánicas de los pellets.

En la **Figura 2-1** se presentan los pellets fabricados a partir de mezclas de aserrín y carbón en diferentes composiciones, manteniendo fijo su tamaño de partícula, tamaño medio. A medida que cambia el porcentaje de carbón en la muestra la densidad del material también cambia, en una relación directamente proporcional; Así mismo durante el análisis de la resistencia de los pellets, se evidencia una relación entre el aumento en el contenido de carbón y la disminución de la resistencia del material; que se evidencia en la falla de la estructura del pellet. Este comportamiento se debe principalmente a los mecanismos de densificación desarrollados durante la producción de pellets. Con la disminución del contenido de lignina y el aumento de carbón, la formación del pellet tiene como mecanismo predominante el entrecruzamiento de las fibras del aserrín de pino y el bloqueo mecánico de las partículas de carbón, lo que genera mayor número de fallas estructurales, [24] [10] haciendo que su tamaño se vea modificado.

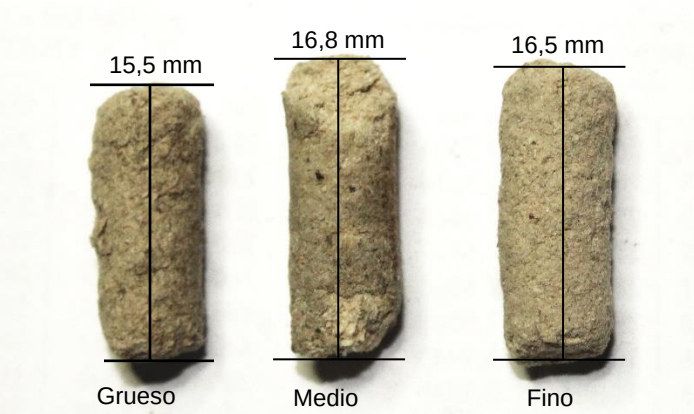
Figura 2-1 Pellets de aserrín y carbón con diferentes composiciones y el mismo tamaño de partícula

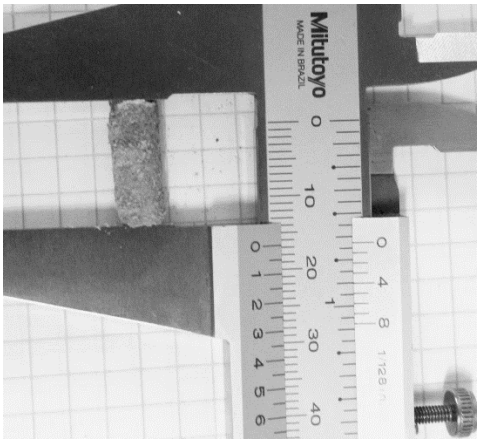


En la **Figura 2-2** se presenta una comparación física de los pellets fabricados con aserrín a diferentes tamaños de partícula, en este caso aquellos elaborados en tamaño de partícula Fino, presentan un desmoronamiento durante su manipulación lo que hace que su estructura se vea más homogénea, la generación de finos durante su transporte es mayor. Los pellets de aserrín

elaborados en tamaño de partícula grueso tienen una estructura mucho más rugosa esto se debe al proceso de secado y enfriamiento después de que el pellet sale de la matriz.

Figura 2-2 Pellets de aserrín a diferentes tamaños de partícula





a. Resistencia al impacto

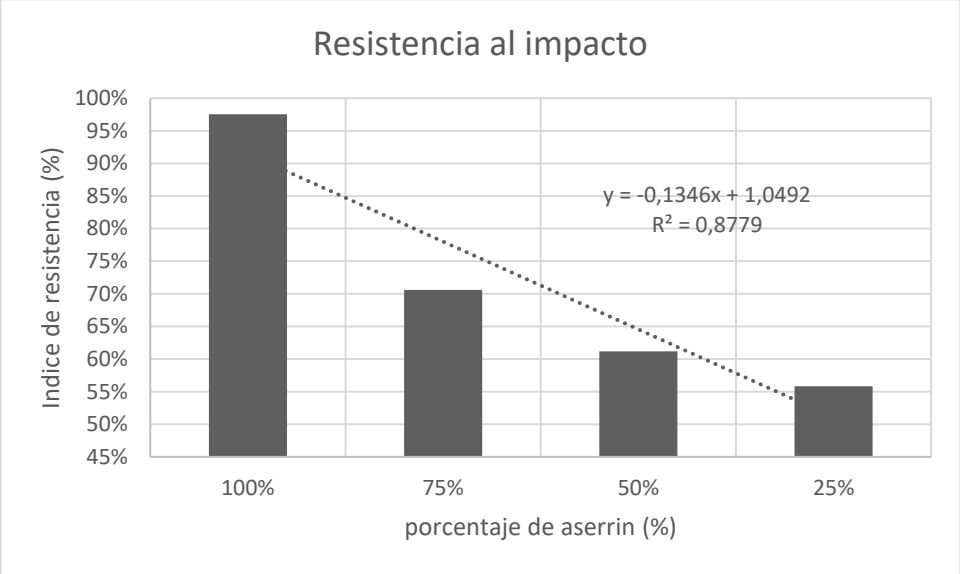
En la **Tabla 2-2** se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de impacto, siendo N la masa inicial del pellet y M la masa final del pellet después de tres caídas. En este caso se presenta, que a medida que el contenido de aserrín aumenta en la muestra, su índice de resistencia- IRI aumenta también, esto puede explicarse de acuerdo con el contenido de lignina presente en los pellets, es necesario considerar que el aserrín de pino posee cerca de 40% de su contenido estructural en lignina y que los mecanismos de densificación asociados son principalmente de formación de puentes sólidos.

Tabla 2-2 Resultados pruebas de resistencia al impacto a diferentes composiciones

	M (mg)	N (mg)	IRI	Desviación estándar
100% Aserrín/ Medios (1,19- 0,297 mm)	0,1480	0,1632	91%	0,1653
75-25% Aserrín Carbón/ Medios (1,19- 0,297 mm)	0,1153	0,1635	71%	0,1308
50-50% Aserrín-Carbón / Medios (1,19- 0,297 mm)	0,2268	0,3630	61%	0,1503
25-75% Aserrín- Carbón /Medios (1,19- 0,297 mm)	0,1375	0,2453	56%	0,1447

En la **Figura 2-3** se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de impacto para pellets fabricados con el mismo tamaño de partícula (*Tamaño medio*) y diferente composición de carbón y aserrín.

Figura 2-3 Resistencia al impacto pellets tamaño de partícula medio a diferentes composiciones

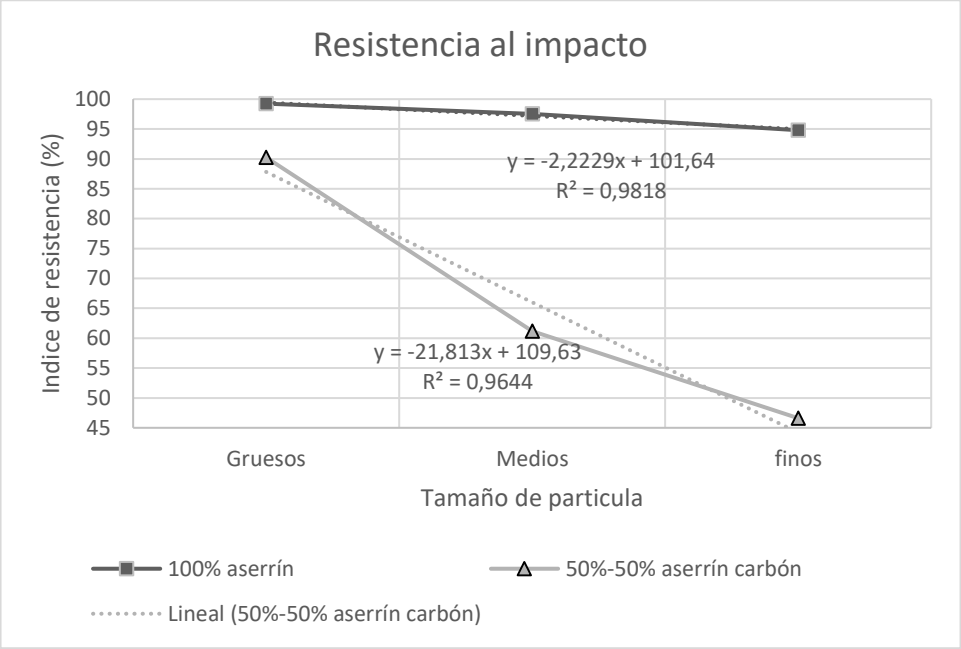


En la **Tabla 2-3** se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de resistencia al impacto para los pellets en tres tamaños de partícula, en la **Figura 2-4** se presentan los resultados de forma gráfica, allí evidencia una disminución en el índice de resistencia IRI a medida que el tamaño de partícula disminuye, en este caso es necesario considerar los mecanismos que permitieron generar las estructuras de los pellets. En el caso de aquellos fabricados 100% de aserrín, el mecanismo predominante son los puentes sólidos y la fluidez de la lignina a través de la estructura del pellet; para los pellets fabricados con una mezcla 50-50% aserrín – carbón el mecanismo predominante es el entrecruzamiento de las fibras y el entrabado mecánico del carbón, cuanto más pequeña es la partícula menos resistencia tiene el pellet debido a que en este caso los mecanismos de densificación se deben a fuerzas de van der Waals y puentes de hidrogeno que son enlaces de menor resistencia.[13]

Tabla 2-3 Resultados pruebas de resistencia al impacto a diferentes tamaños de partícula

Composición/ Tamaño de partícula	M	N	IRI	Desviación estándar
100% Aserrín / Gruesos (4,76- 1,19 mm)	0,2378	0,2397	99%	0,2111
100% Aserrín/ Medios (1,19- 0,297 mm)	0,1480	0,1632	91%	0,1653
100% Aserrín / finos (<0,297mm)	0,2733	0,2894	94%	0,0854
50-50% Carbón- Aserrín /Gruesos (4,76- 1,19 mm)	0,1800	0,1986	91%	0,2177
50-50% Aserrín-Carbón / Medios (1,19- 0,297 mm)	0,2268	0,3630	61%	0,1503
50-50% Carbón- Aserrín/ finos (<0,297mm)	0,1076	0,2304	47%	0,1521

Figura 2-4 Resistencia al impacto pellets tamaño de partícula medio

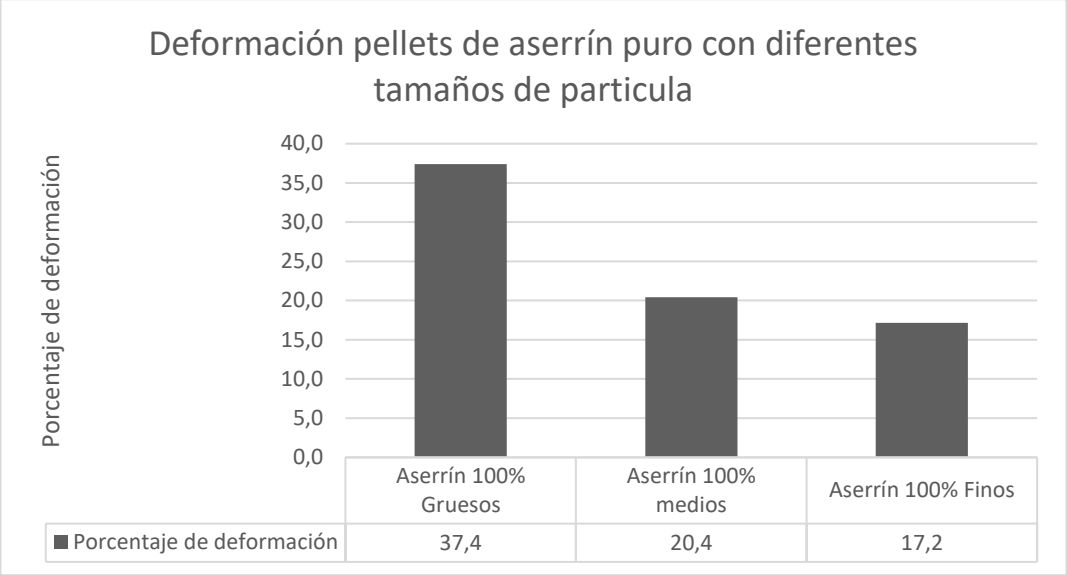


b. Resistencia a la compresión

En la **Figura 2-5** se presenta el estudio del cambio de tamaño de partícula para los pellets de aserrín puro, en este caso se evidencia que a medida que la partícula es mayor, su deformación es mayor, en este caso la falla de los pellets se presenta con altas cargas (14,41 Mpa) y no es fácilmente evidenciable.

Como se estableció con anterioridad mientras el tamaño de partícula disminuye, el mecanismo predominante durante la fabricación del combustible densificado es la formación enlaces débiles, la distancia entre partículas disminuye permitiendo el fortalecimiento de los enlaces intermoleculares, a medida que la temperatura de compresión aumenta las fibras pueden formar puentes sólidos, este mecanismo se ve afectado por las relaciones másicas de aserrín y carbón empleados dado que depende del contenido de lignina presente en la materia prima densificada.

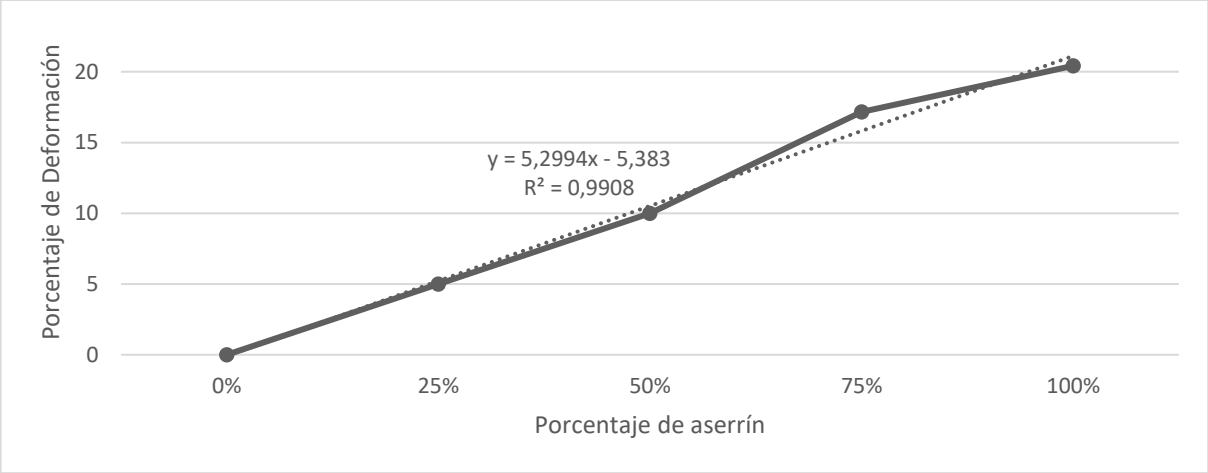
Figura 2-5 Deformación en los pellets de aserrín puro



En la **Figura 2-6** se presentan las deformaciones para las briquetas elaboradas con tamaño de partícula medio (entre 1,19 y 0,297 mm), cambiando los porcentajes de composición para mezclas de carbón-aserrín.

Para los pellets elaborados completamente con carbón no hubo un porcentaje de deformación apreciable, el combustible densificado presentó falla inmediatamente al instalar la prueba, permitiendo clasificar a este material como frágil. Al aumentar el contenido de biomasa la resistencia del biocombustible aumentó, aumentando su ductilidad, es decir el cambio de composición permite que el combustible mejore la capacidad de resistir fuerzas y presentar deformación al aplicar una carga, en términos de transporte esto implica mayor resistencia, este comportamiento es debido a la estructura química de la biomasa y las relaciones formadas durante la conformación del pellet, los mecanismos de densificación.

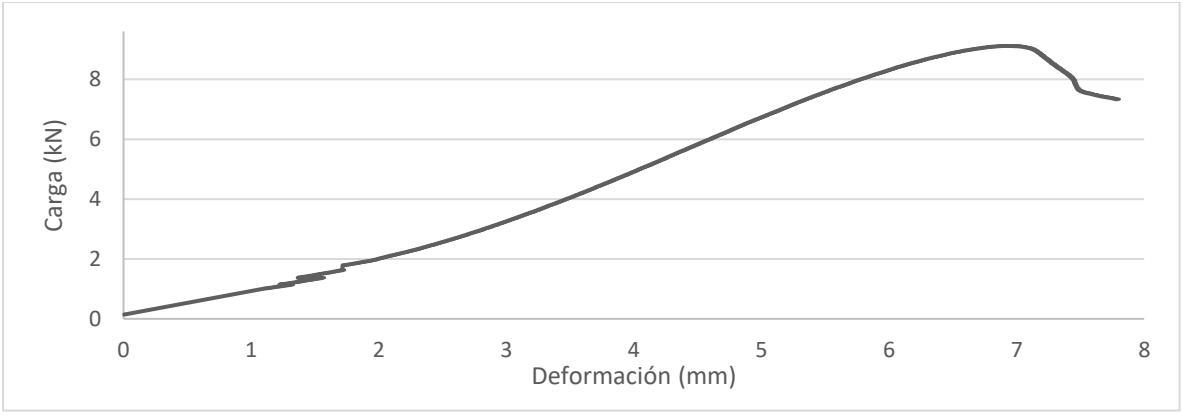
Figura 2-6 Porcentaje de deformación de los pellets fabricados a partir de mezclas de aserrín y carbón



En cuanto a la prueba se evidencia que las fallas obtenidas en los pellets fabricados completamente en aserrín con tamaño de partícula medio son de tipo exterior, el material conserva su forma y presenta un escalamiento, para este tipo de probeta, la carga soportada es de 9,11 kN.

En la **Figura 2-7** se presenta el diagrama de esfuerzo- deformación para un pellet elaborado totalmente de aserrín en tamaño medio de partícula, debido a la sensibilidad del equipo para este análisis se tomaron cargas cuasi estáticas y se estudió la deformación de los pellets antes del registro de una falla, esta evaluación se establece de forma visual.

Figura 2-7 Diagrama esfuerzo- deformación para un pellet elaborado 100% aserrín tamaño medio



Si se considera que ninguno de los pellets posee algún tipo de material aglomerante y que todas las muestras se realizaron bajo las mismas características de operación y tamaño de partícula,

es posible afirmar que este comportamiento puede atribuirse a las características químicas y físicas de las materias primas, en este caso el mecanismo de densificación tiene una influencia directa sobre su calidad. [55]

3. Capítulo 3 Estudio de la combustión de pellets producidos a partir de mezclas de aserrín de pino y carbón

3.1. Introducción

La creciente demanda de energía a nivel mundial, fomentada por los desarrollos económicos, industriales y sociales ha promovido a su vez un incremento en el consumo de combustibles fósiles, incrementando las emisiones liberadas a la atmosfera asociadas a la generación de energía. Durante el año 2018, las emisiones de CO_2 aumentaron cerca de 1.7% siendo la mayor tasa de crecimiento desde 2013. [60] [61]

A partir de los combustibles fósiles se genera cerca del 79% de la energía a nivel mundial, el carbón es la tercera fuente de energía más importante y se emplea principalmente para la producción de vapor en los sistemas termoeléctricos, esta fuente de energía suple aproximadamente el 40% de la energía eléctrica total generada en el mundo. [17]

La co-combustión es una metodología que permite disminuir los impactos generados por la utilización de combustibles fósiles sin afectar considerablemente la producción de energía; así mismo permite la gestión de los recursos no renovables y la transición hacia los biocombustibles. [62][63] El Co-firing o Co-combustión, se basa en el uso de mezclas de combustibles fósiles y biomasa, aprovechando las características, físicas y energéticas, de cada constituyente.

En este caso, el uso de biomasa para la producción de energía se considera sostenible al establecer que cualquier producto derivado de la biomasa es esencialmente una fuente de carbono neutro debido al proceso propio de crecimiento de la planta. Para que la planta pudiese cumplir sus funciones metabólicas y de crecimiento tuvo que absorber CO_2 de la atmosfera, cuando la planta sea empleada como materia prima para la producción de combustibles, el CO2 liberado durante su combustión será el mismo que absorbió durante su crecimiento, cerrando el ciclo de carbono. [64] A partir de esta premisa la biomasa como materia prima se ha conformado

como una alternativa energéticamente atractiva. En la actualidad cerca del 50% de energía generada a partir de fuentes renovables proviene de la biomasa y de este porcentaje cerca del 41% corresponde a la combustión directa de biomasa. [4][60].

Debido a las desventajas físicas (alto contenido de humedad, variabilidad en su composición, diferencia en forma, tamaño, etc.) se han desarrollado rutas de transformación que permiten aprovechar de forma más eficiente el recurso a través de diferentes tecnologías (**Tabla 3-1**) [22][65][66]

Tabla 3-1 Rutas de transformación de la biomasa

Tipo de transformación	Materia prima	Ruta de transformación	Producto
Química	• Aceites vegetales: cultivos de girasol, soya, jatropha. • Desechos de aceite • Grasas animales • Algas	• Esterificación • Transesterificación • Hidrogenación	• Biodiesel
Bioquímica	• Azúcar y cultivos de almidón	• Fermentación • Procesamiento microbiológico	• Bioetanol • Biometanol • Biobutanol
	• Material altamente biodegradable • Desechos del hogar • Desechos agroindustriales • Macroalgas	• Digestión anaerobia	• Biometano • Biogás
Termoquímica	• Biomasa lignocelulósica • Residuos Agroforestales	• Combustión (Consumo directo) • Pirolisis • Gasificación	• Syngas • Syndiesel • Hidrogeno
Física	• Residuos Forestales • Materia Rica en Lignina	• Densificación	• Pellets • Briquetas

La paletización permite aumentar la densidad energética de la biomasa transformándola en un biocombustible solido homogéneo, dada su versatilidad permite el aprovechamiento de biomasas residuales de otros procesos productivos, otorgándoles un valor agregado y un uso energético, este es el caso de lo aserrines generados por la industria maderera. [67]

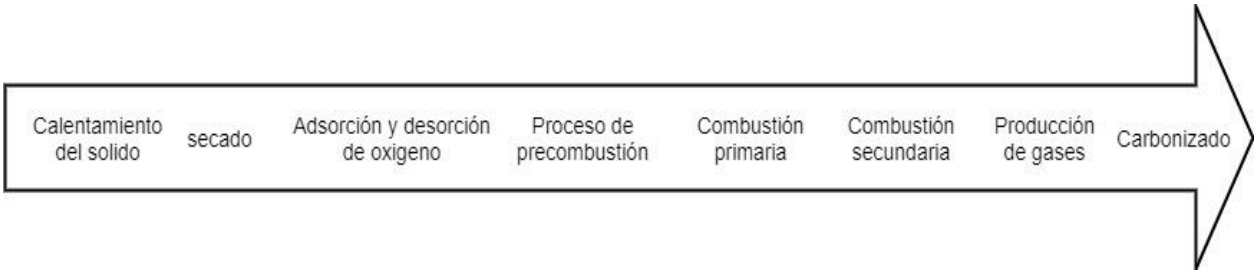
El análisis termogravimétrico es una herramienta que permite evaluar el comportamiento de un combustible con el fin de estudiar su estabilidad térmica y reactividad, parámetros de alta importancia en el proceso de combustión, este análisis permite definir los procesos de degradación del combustible durante las diferentes etapas de reacción.[68]

a. Proceso de combustión

La combustión constituye un proceso complejo compuesto por una serie de reacciones consecutivas que concluyen en la degradación de un material combustible, (**Figura 3-1**) en este proceso el carbono constituyente del combustible es oxidado a dióxido de carbono y el hidrogeno pasa a formar agua. El proceso depende de múltiples parámetros, entre ellos: la disponibilidad del comburente, la humedad, la reactividad, el tamaño de partícula, la porosidad, la composición química y el estado de agregación del combustible.

En general el proceso de combustión comprende las siguientes etapas:

Figura 3-1 Etapas del proceso de combustión[14]



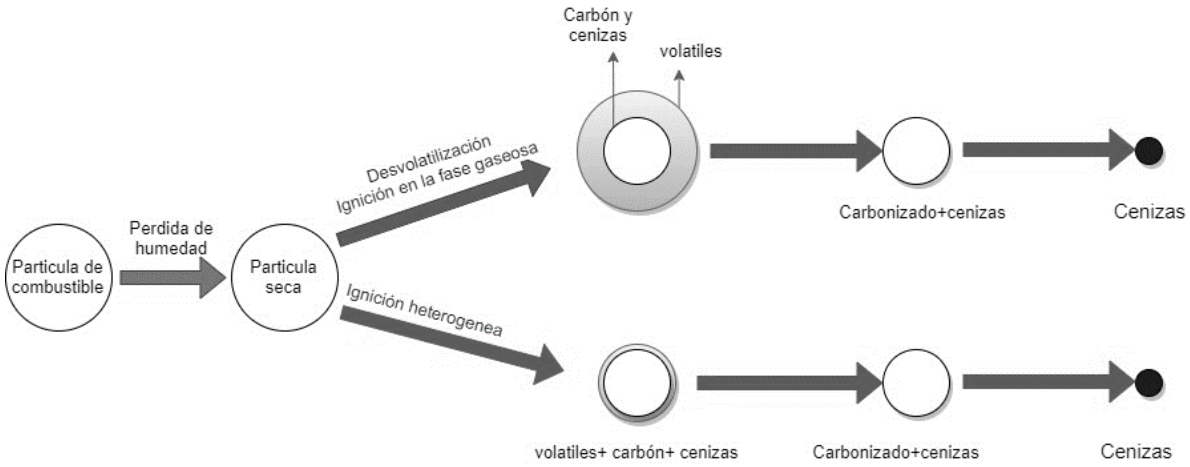
El proceso general inicia esencialmente con una etapa endotérmica, en la que la partícula de combustible absorbe energía, en este proceso la temperatura del combustible aumenta y la humedad presente en la partícula se evapora. Posteriormente inicia una etapa de desvolatilización en al cual conjuntamente con el aumento de energía y temperatura se inicia una etapa de descomposición térmica del combustible.

Una parte del combustible forma gases ligeros y otra fracción resulta en vapores con un mayor peso molecular que condensan sobre la estructura del combustible restante formando alquitranes. [69]

Simultáneamente, se inicia una etapa de combustión de los volátiles cercanos a la partícula, esta etapa es exotérmica y permite calentar el combustible haciendo que se liberen más gases, la llama se mantendrá hasta que todos los gases volátiles se liberen. Una vez la llama se extingue,

el oxígeno logra difundirse a través de la estructura de la partícula generando una oxidación heterogénea del carbón presente en la partícula de combustible, generando cenizas.[70] Dependiendo de las características del combustible también es posible identificar procesos en los que la desvolatilización, combustión de gases y oxidación del carbón se llevan a cabo simultáneamente descomponiendo el combustible sobre su superficie.

Figura 3-2 Mecanismo de combustión. [69]



El análisis de los procesos de combustión puede desarrollarse a nivel macroscópico o microscópico; el primero incluye el estudio de la densidad, tamaño de partícula, temperatura de fusión de las cenizas, análisis de humedad del combustible y de los productos de combustión. Por otra parte, el análisis microscópico hace referencia a los procesos cinéticos, térmicos y reactivos durante la reacción [14].

A continuación, se presenta una breve revisión de cada etapa constituyente del proceso de combustión.

Proceso de desvolatilización

Este es un proceso previo a la combustión, cuando el combustible sólido se calienta a altas temperaturas, la materia orgánica presente en su estructura sufre una descomposición química produciendo materia volátil, principalmente compuesta por CO_2, CO, H_2O, H_2, CH_4 y algunos otros hidrocarburos ligeros, así como residuos líquidos llamados alquitranes y carbonizados. Esta etapa puede estar directamente influenciada por el proceso de combustión posterior, dado que mientras mayor sea la razón de combustión, el combustible podrá ser calentado más rápidamente liberando los materiales volátiles. En cuanto al proceso de desvolatilización de carbones, mientras menor rango tenga el carbón generará mayor cantidad de gases ligeros, esto debido

principalmente a su composición y a la razón de combustión presentada. Por otra parte los carbones de rango medio - alto, durante su etapa de desvolatilización tenderán más hacia la generación de alquitranes, esto debido principalmente a la presencia de compuestos alifáticos y aromáticos, que promueven las reacciones de formación de alquitranes e inhiben la formación de gases, debido a la alta tasa de combustión de estos carbones [71][72]

Para la biomasa, el proceso de desvolatilización consiste en la descomposición de tres estructuras principales, lignina, celulosa y hemicelulosa. La hemicelulosa inicia la descomposición a baja temperatura y libera mayor cantidad de materia volátil, generando menor cantidad de carbonizados y alquitranes, la hemicelulosa está conformada principalmente por pentosas que se unen a través de puentes de hidrogeno, fuerzas débiles de unión que pueden ser fácilmente separadas. La lignina, es el compuesto más estable de la estructura, genera mayor cantidad de carbón durante su desvolatilización, esto se debe principalmente a su estructura química.

Debido a las diferencias en cuanto a su composición y estructura, el proceso de desvolatilización del carbón y la biomasa presenta un comportamiento distinto; el proceso de desvolatilización de la biomasa inicia a temperaturas menores y la humedad presente en su estructura promueve las reacciones de generación de alquitranes, su estructura química y alto contenido de oxígeno permiten la generación de carbonizado, a diferencia del carbón.[73]

Ignición

La ignición de un combustible sólido puede desarrollarse principalmente mediante dos mecanismos, uno homogéneo y otro heterogéneo. Cuando se queman los volátiles generados, la reacción se lleva a cabo en medio gaseoso homogéneo puesto que el oxígeno del aire puede reaccionar directamente con los compuestos generados. Por otra parte, la ignición será heterogénea cuando esta se desarrolle entre el oxígeno presente en el aire y la superficie de las partículas directamente.

El proceso de ignición de la biomasa y el carbón es diferente en cada caso, puesto que como se estableció anteriormente la biomasa posee mayor porcentaje de material volátil que el carbón. Es necesario considerar que el proceso de ignición se ve influenciado por el área superficial, tamaño de partícula, temperatura, composición de los gases generados, razón de calentamiento, entre otros. [71]. Las condiciones de ignición y temperatura de llama de los procesos de combustión de muestras de aserrín y carbón son levemente diferentes debido a un aumento de

temperatura en la combustión de biomasa, esto debido a la rápida liberación de calor causada por los volátiles. [74]

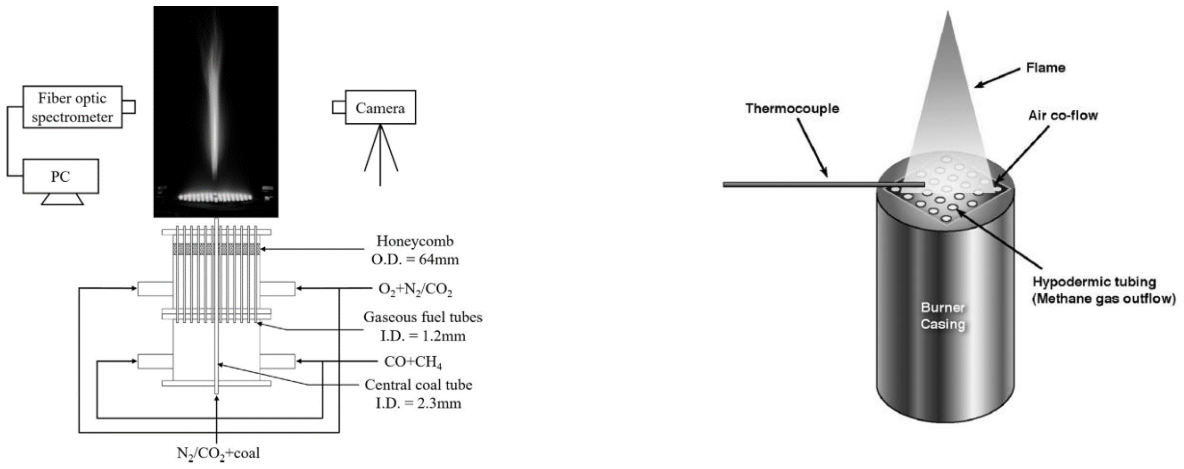
b. El sistema de combustión

A continuación, se presentan los sistemas de combustión empleados por diferentes autores para la evaluación de la combustión de los pellets y el análisis de la estabilidad de llama:

Sistema de combustión Hencken y McKenna

En cuanto al análisis de la estabilidad de llama, diferentes autores optan por estudiar la difusión de la flama sobre un quemador, para ello se emplean quemadores que desarrollan flujos estables como el Hencken (**Figura 3-3**) o McKenna. En estos casos se adaptan sobre los quemadores sistemas de *honeywell,* que aseguren la alimentación homogénea del comburente y el combustible, formando ambientes uniformes que aseguren la combustión de los pellets. Estos sistemas se encuentran descritos en trabajos como el de Zheng [75], Shaddix [76] y Simoes [77]

Figura 3-3 Quemador Hencken, sistema de combustión



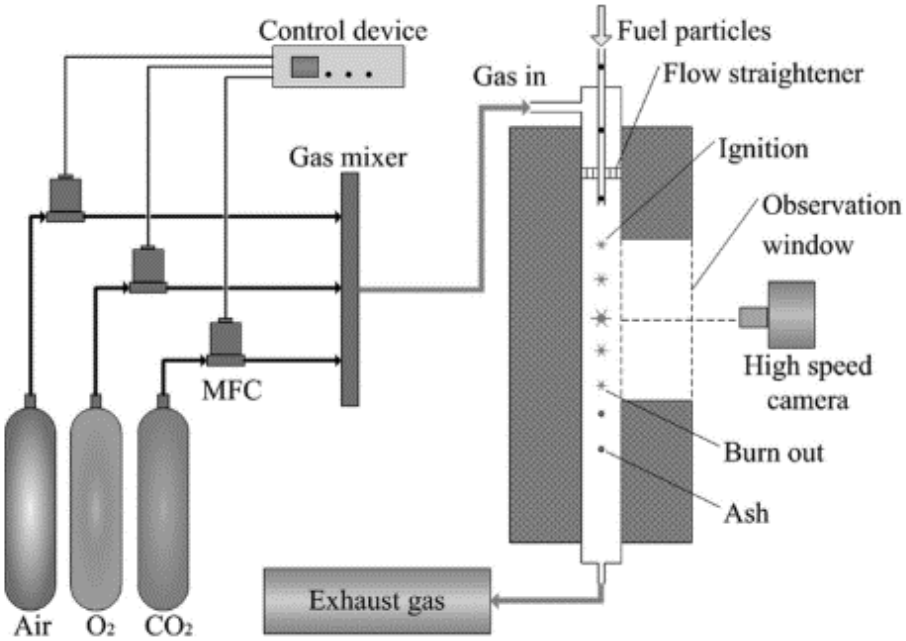
En cada sistema descrito y como se presenta en la **Figura 3-3**, en el montaje existe una mirilla que permite la instalación de una cámara para la evaluación visual de la llama.

Sistema de combustión de tubo vertical

Este sistema consiste en un horno vertical, calentado hasta 1000 ºC por el cual se deja caer un pellet hacia un contenedor, allí el pellet hace combustión (**Figura 3-4**). Cuando la partícula entra

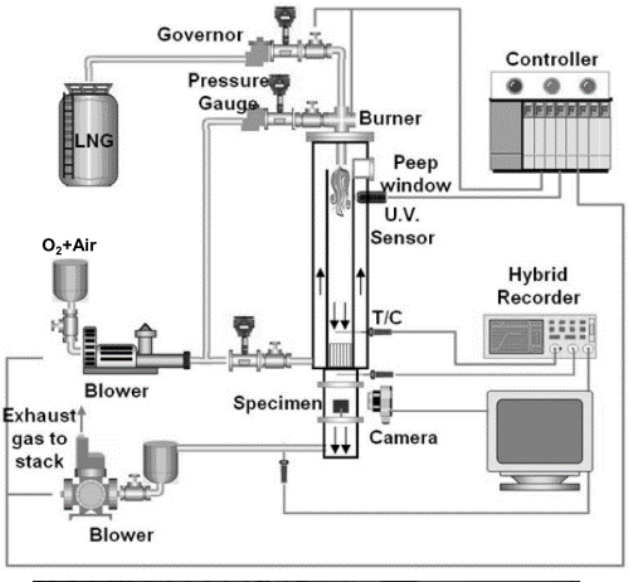
en contacto con un medio rico en oxígeno a alta temperatura se favorece su ignición. En este sistema se realiza el monitoreo de la temperatura de la partícula en combustión y de los gases de combustión. Así mismo es posible instalar una mirilla para hacer un estudio de la estructura del pellet y la estabilidad de la llama.

Figura 3-4 Quemador de tubo vertical



Este sistema es descrito en los trabajos de Ye et al [44], Levendis [78] y KHatami [79] entre otros, estos trabajos emplean como fuente de alimentación energética resistencias eléctricas, Ahn y Ju [80] propone un sistema de tubo vertical (**Figura 3-5**) cuya fuente de alimentación es un quemador que aporta la energía necesaria para que el sistema mantenga su temperatura a 1000 ºC, el quemador se mantiene en la parte superior del sistema y emplea Gas Natural como combustible, al final del quemador se instaló un *honeycomb* que distribuye la energía del sistema, posteriormente hay un porta muestras al que se alimenta aire y donde se lleva a cabo la combustión de la muestra.

Figura 3-5 Sistema de combustión de tubo vertical con quemador



c. Reactividad

Tener conocimiento sobre las características físicas, térmicas, reactivas y cinéticas del combustible permiten establecer un perfil de operación y aprovechamiento del mismo. De acuerdo con lo anterior, es necesario considerar que los combustibles sólidos poseen un grado de consumo definido por la cantidad de materia combustible presente en su estructura y las cenizas generadas. El grado de aprovechamiento es función de la reactividad del carbonizado formado durante la combustión. La reactividad de carbones varía de forma lineal con el contenido de carbón presente en su estructura. De modo que los carbones vegetales podrán ser más reactivos que los carbones minerales, razón por la cual en los procesos de co-combustión la reactividad sea mayor [81].

d. Análisis termogravimétrico

El estudio del combustible a partir del análisis termogravimétrico (TGA) (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) permite establecer perfiles de pérdida de masa frente a un aumento de temperatura en atmosfera controlada, constituyéndose así un análisis de reacción; Las técnicas de termogravimetría isotérmica o no isotérmica son usadas normalmente para estudios de reactividad de materiales carbonosos durante la combustión. Las características más

importantes de estos estudios son la temperatura de ignición, la energía de activación y la temperatura pico del proceso de combustión[82][83].

Esta es una técnica altamente empleada para el análisis global del proceso de combustión; en ella se establecen las etapas intermedias del proceso, atribuidas a la degradación térmica de la estructura del combustible, la contracción higroscópica del material (perdida de humedad), adsorción y desorción de compuestos volátiles, entre otros procesos.

El análisis termogravimétrico ha sido ampliamente empleado para el estudio de reacciones de combustión a temperaturas medias y altas en carbones, biomasas y sus mezclas [44][73] [84]. Para el desarrollo de la prueba la muestra se somete a una rampa de calentamiento constante en una atmosfera oxidante mientras se registra la variación de la masa como función de la temperatura. A partir del análisis de este tipo de comportamientos es posible establecer las condiciones de reactividad de los combustibles, así como la estimación de parámetros cinéticos.

Análisis cinético

El estudio cinético permite la determinación de los mecanismos y parámetros de reacción, a partir de este estudio es posible también calcular la energía de activación y el factor preexponencial. Los análisis cinéticos de las reacciones de combustión generan un alto interés tecnológico puesto que permiten definir condiciones de operación

Existen diferentes modelos del proceso de combustión establecidos, el más sencillo es el modelo empírico descrito por Cumming [85], a través del cual se define una cinética global en estado sólido, basada en la ecuación de Arrhenius y descrita mediante la **Ecuación 3-1**

$$-\frac{dW}{dt} = k(T)W \qquad \textbf{Ecuación 3-1}$$

Donde W es la masa que no ha sido quemada, y se define como:

$$W = \frac{m_{i0} - m_a}{m_{i0}} \qquad \textbf{Ecuación 3-2}$$

En este caso $\boldsymbol{m_{i0}}$ es la masa inicial de la muestra *(gramos)*, $\boldsymbol{m_a}$ es la masa en el tiempo de evaluación *(gramos)* y $\boldsymbol{m_f}$ es la masa después de la combustión (*gramos)*

Finalmente, *k* es determinada a partir de la temperatura y la ecuación de Arrhenius.

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{Ecuación 3-3}$$

En este caso, R es la constante de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin y A es 1/ min, Ea es la energía de activación con unidades de kJ/mol.

La combinación de la **Ecuación 3-1** y la **Ecuación 3-3** permite determinar la **Ecuación 3-4**

$$-\frac{dW}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} * W \qquad \textbf{Ecuación 3-4}$$

La función de conversión puede ser definida de diferentes formas dependiendo del orden de reacción. Para reacciones de primer orden puede definirse con un valor de -1. Si se incluye el orden de la reacción la **Ecuación 3-4** toma la siguiente forma:

$$-\frac{dW}{dt} = A(1-\alpha)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{Ecuación 3-5}$$

Donde α es la conversión y se determina siguiendo la **Ecuación 3-6**:

$$\alpha = \frac{m_O - m}{m_O - m_f} \qquad \textbf{Ecuación 3-6}$$

Donde m_O es la masa inicial, m_f es la masa final y m es la masa en un tiempo t.

Si el orden de reacción se asume 1, la **Ecuación 3-5** puede expresarse:

$$Log\ K = logA - \frac{E_a}{2{,}303RT} \qquad \textbf{Ecuación 3-7}$$

Donde R es la ecuación de los gases, T es la temperatura Absoluta, A es el factor de frecuencia y Ea es la Energía de activación.

Los valores de K pueden ser obtenidos a diferentes temperaturas mediante la **Ecuación 3-1** y la energía de activación puede calcularse a partir de la **Ecuación 3-5**

Diferentes investigaciones se han centrado en el estudio cinético de la combustión de biomasa y carbones, extendiendo la **Ecuación 3-5** a modelos más complejos. En el presente trabajo se realizó la suposición inicial sobre el orden de reacción, definiéndolo como 1 y se usó el análisis de TGA y DTG para hacer un estudio de la energía de activación empleando la **Ecuación 3-7** [85][86][87] [88]

Cuando se hace la gráfica de la ecuación de Arrhenius (*log K vs 1/T*) la pendiente de la línea recta corresponderá a la energía de activación del proceso. Si se estudia la reacción de combustión global pueden identificarse al menos tres zonas de linealidad, que corresponden a

las diferentes zonas reactivas durante el proceso de combustión, de tal forma se considera como si cada zona tuviera una energía de activación parcial. Cumming [85] definió una energía de activación ponderada llamada energía de activación media establecida para la combustión completa de un material en atmosferas oxidables y a razones de calentamiento constantes, calculada como:

$$E_m = F_1 * E_1 + F_2 * E_2 + \cdots F_n * E_n \qquad \textbf{Ecuación 3-8}$$

Donde F_n corresponde a las fracciones másicas consumidas durante el proceso de combustión en las regiones de linealidad de la ecuación de Arrhenius y E_n la energía de activación individual calculada en cada una de las regiones lineales. La suma ponderada de esta relación permite calcula una energía de activación aparente, permitiendo estudiar la combustión como una serie de etapas consecutivas de reacción, y cuyo comportamiento puede definirse a través del perfil de análisis termogravimétrico y su diferencial.

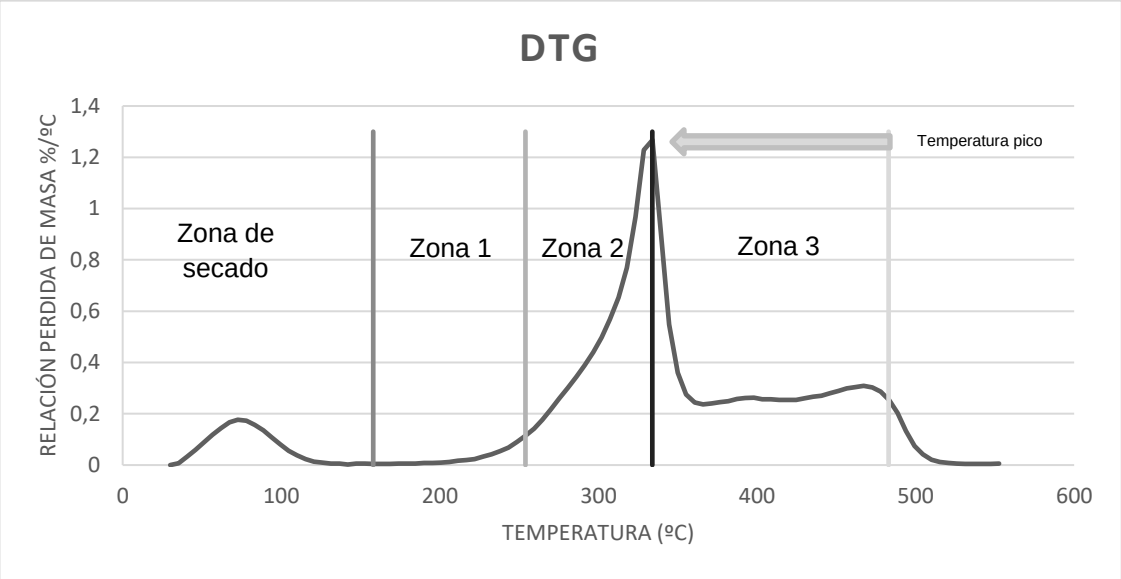
De acuerdo con Cumming [85], las zonas de reacción pueden definirse a partir del establecimiento de cuatro temperaturas de alta importancia en el proceso:

1. La temperatura donde se inicia la pérdida de masa (En este caso debe considerarse la perdida de humedad como un proceso previo a la combustión, razón por la cual durante el análisis cinético no se tomará en cuenta esta etapa.)
2. La temperatura a la cual la velocidad de pérdida de masa acelera. (Para este análisis debe establecerse una segunda derivada de la curva DTG con el fin de definir el punto donde se acelera la pérdida de masa)
3. La temperatura pico de la curva DTG, donde la velocidad de pérdida de masa es mayor.
4. La temperatura donde termina la oxidación, es decir donde la masa en la curva de TGA se mantiene constante.

Al definir las cuatro temperaturas se establecen a su vez tres zonas de reacción (**Figura 3-6**).

Es necesario aclarar que la perdida de humedad no se considera como una zona reactiva. La primera zona reactiva, zona 1, considera una descomposición inicial del combustible, la desvolatilización inicial de la materia prima. La segunda zona establece la descomposición del sólido y es cuando se acelera la pérdida de masa, finalmente en la última zona, zona 3, se evidencia la combustión del sólido y su descomposición completa.

Figura 3-6 Zonas de reacción aserrín de pino 100% tamaño medio



Es necesario aclarar que las energías de activación individuales no son constantes termodinámicas fundamentales, sino que son valores específicos de una reacción y aplican solo para condiciones definidas, son dependientes de las condiciones de operación y los parámetros experimentales empleados, de modo que pueden ser usadas para comparación de materiales.

3.2. Materiales y métodos

a. Caracterización de las materias primas

En la **Tabla 3-2** se presentan los resultados del estudio de caracterización de las materias primas empleadas, se evidencia una composición menor de material volátil para el carbón en comparación con la biomasa y una mayor concentración de azufre y cenizas.

Tabla 3-2 Análisis próximo y ultimo del aserrín de pino y Carbón

Propiedad	Carbón	Aserrín de pino	ASTM
Humedad, %	2,13	11,22	D3302
Materia Volátil, %	39,41	76,19	D3175
Cenizas, %	9,19	0,36	D7582
Azufre total, %	0,96	<0,0444	D4239
Poder Calorífico, kJ/kg	30640	18085	D5865
Carbono, %	71,28	44,5	D5373
Hidrogeno, %	5,27	5,49	D5373
Nitrógeno, %	1,63	0,13	D5373
Oxigeno, %	12,59	38,27	D5373
Carbono fijo, %	49,30	-	

La elección del carbón se hace a partir de la calidad del mismo, establecida mediante la American Society for Testing Materials ASTM-D388 (

Tabla 3-3), donde se definen las características para su clasificación.

Tabla 3-3 Clasificación de los carbones [89]

Tipo	Carbono fijo, %	Materia Volátil,%	Poder Calorífico (MJ/kg)
Meta-Antracita	- 98	- 2	-
Antracita	98 - 92	8 - 2	-
Semiantracita	92 – 86	14 - 8	-
Bituminoso- Bajo volátiles	86 - 78	22 - 14	-
Bituminoso- Volátiles medios	78 - 69	31 - 22	-
Bituminoso- Alto volátiles A	69 -	31 -	30232 - 32557
Bituminoso- Alto volátiles B	-	-	26743 - 30232
Bituminoso- Alto volátiles C	-	-	24418 - 26743
Subbituminoso tipo A	-	-	24418 - 26743
Subbituminoso tipo B	-	-	22090 - 24418
Subbituminoso tipo C	-	-	19.30 - 22.09
Lignito A	-	-	14.65 - 19.30
Lignito B	-	-	14.65-

A partir de la clasificación definida el carbón elegido en el presente estudio es un carbón bituminoso alto en volátiles tipo A. Este carbón es de rango medio posee alto contenido de cenizas y una cantidad considerable de azufre.

b. Pellets de biomasa

Los pellets empleados para la prueba, son fabricados a partir de mezclas de aserrín y carbón a diferentes composiciones como se describe anteriormente y materia prima de tamaño *medio* entre 1,19 y 0,297 mm. La máquina empleada para la elaboración de los pellets es una peletizadora comercial de matriz plana.

c. Análisis termogravimétrico

Para el presente estudio las pruebas se realizaron en un analizador Mettler Toledo TGA/DTG. La masa de combustible alimentado se mantuvo entre 10 y 20 mg. La relación de calentamiento durante todo el proceso es de 10 ºC / min desde 30ºC hasta 1000ºC, el medio empleado es aire con una relación de 100 ml/min con el fin de asegurar una combustión completa del material, cada prueba se desarrolla por duplicado.

d. Análisis de combustión

Para el análisis de combustión se usa un montaje similar al empleado por Simoes [69] (**Figura 3-7**) con un quemador bunsen a gas propano con una alimentación constante de gas y aire atmosférico. Se empleó una cámara canon t5i Rebel con un lente 18-55 mm f ¼ para tomar un video del proceso de combustión que posteriormente es editado para establecer el porcentaje de avance de la reacción con el fin de comparar los procesos de combustión de los pellets evaluados.

El proceso de combustión es establecido a partir de una evaluación visual del combustible, inicia en el momento que se da la ignición y termina cuando se observa una extinción del proceso de combustión heterogénea, mediante el video tomado es posible establecer el tiempo de reacción y su seccionamiento permite establecer porcentajes de avance del proceso.

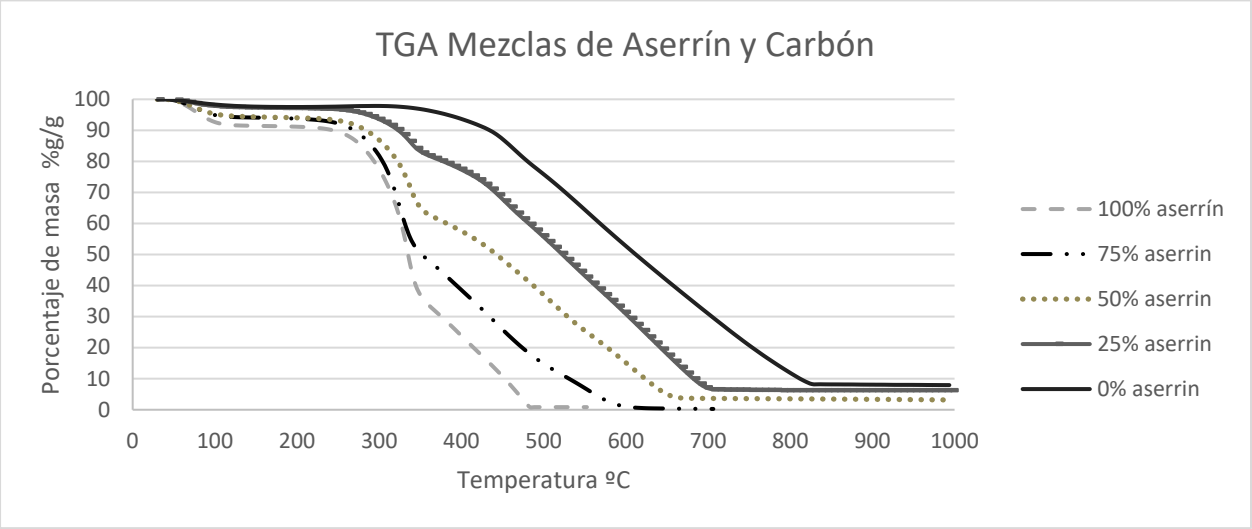
Figura 3-7 Diagrama del montaje empleado para las pruebas de combustión

3.3. Resultados y análisis

A continuación, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico, **Figura 3-8**, en este estudio se presentan las temperaturas de descomposición de las muestras de pellets a diferentes composiciones de carbón y biomasa (con el mismo tamaño de partícula, tamaño medio), se evidencia que a medida que aumenta la concentración de carbón en la muestra, las temperaturas de descomposición tienden a aumentar, este comportamiento se debe a los cambios de reactividad dados por la estructura del material y la estabilidad de la misma. La biomasa posee

en su estructura un mayor contenido de oxígeno que el carbón lo que promueve procesos de desvolatilización y descomposición térmica a bajas temperaturas.

Figura 3-8 Análisis de TGA mezclas de Aserrín y carbón

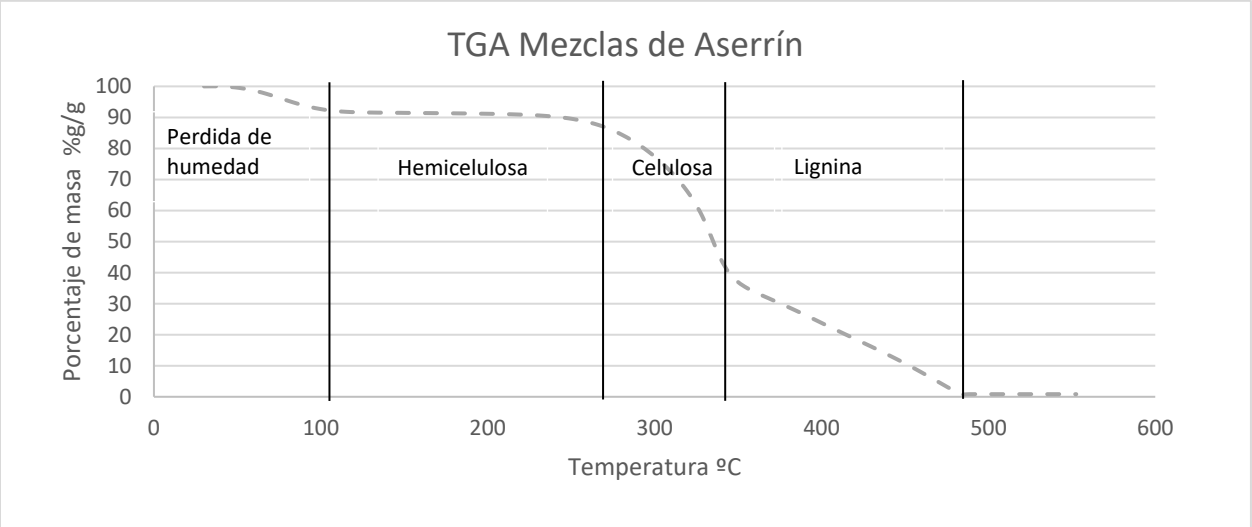


A partir de este análisis es posible establecer cuatro zonas de pérdida de masa asociadas a la composición de la materia prima analizada. Al inicio de la prueba se presenta una pérdida de masa entre la temperatura inicial (30ºC) y los 100ºC en un periodo de tiempo corto; este comportamiento corresponde a la perdida de humedad de las muestras, mientras mayor contenido de biomasa más evidente es la zona de perdida de humedad. La segunda zona corresponde al calentamiento del material, en esta zona se desarrollan procesos de adsorción y desorción de material volátil y oxígeno. Posteriormente se presenta una fase de perdida rápida de masa, identificada a partir de los 290ºC en muestras con biomasa, en esta etapa comienza la degradación térmica del material.

Las estructuras lignocelulósicas, son degradadas rápidamente, en las muestras que contienen biomasa se evidencia dicha descomposición con el cambio en la pendiente de la curva, cada una corresponde a la degradación de cada macropolimero, estando en primer lugar la hemicelulosa, que este fenómeno se atribuye principalmente a su conformación química, la hemicelulosa está compuesta principalmente por pentosas que se entrelazan en la estructura de la biomasa formando microtúbulos, las uniones de estas moléculas se deben principalmente a la formación de puentes de hidrogeno que pueden ser fácilmente separados a partir de un aumento de temperatura; posteriormente se da la degradación de la celulosa, etapa donde se presenta mayor pérdida de masa (correspondiente a su proporción en la biomasa), la celulosa posee una

estructura mucho más compacta que la de la hemicelulosa, su formación conserva una estructura de bloque lo que permite que durante su descomposición el proceso se desarrolle inicialmente en capas externas y escale a capas internas, esto genera mayor estabilidad a su estructura. Finalmente, el último proceso consiste en la degradación de la lignina, siendo este último el componente más estable térmicamente, debido a su composición diversa y principalmente aromática.(**Figura 3-9**) [90][75]

Figura 3-9 Análisis de TGA de aserrín 100%



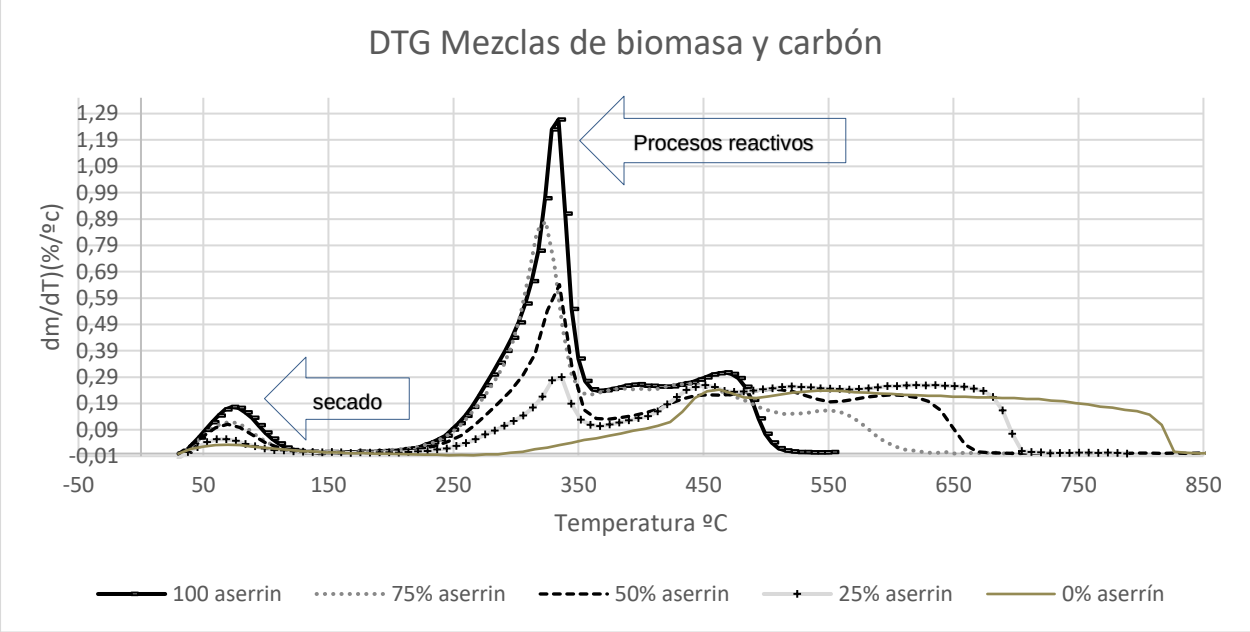
El estudio de la primera derivada del análisis termogravimétrico, establece la relación de velocidades de pérdida de masa con respecto al cambio de temperatura, lo que puede considerarse como un perfil de reactividad, en la **Figura 3-10** se evidencian los perfiles de descomposición de las mezclas de carbón y biomasa en mezclas de diferentes proporciones. En este caso las muestras que contienen biomasa presentan al menos dos picos de pérdida de masa, el primero que se da entre la temperatura ambiente y los 150ºC, como se había discutido anteriormente, corresponde a la región de secado, el siguiente pico corresponde a los procesos reactivos, la generación de volátiles y su ignición; finalmente, el tercer pico (o perturbaciones posteriores) corresponden a la oxidación del carbonizado.

En general, la muestra que posee 100% carbón no presenta un pico representativo apreciable sino una descomposición relativamente estable, esto se debe a que existe una liberación lenta de los volátiles, como se presenta en la **Tabla 3-2**; el pico de reacción se mezcla con el proceso

de descomposición del material constituyente, adicionalmente su temperatura de descomposición y reacción es la más alta de todas.

Todas las muestras presentaron una disminución en la velocidad de descomposición entre los 100ºC y los 200ºC, esto se debe principalmente al aumento de masa establecido por la etapa de absorción de oxígeno, fase previa al proceso de combustión.

Figura 3-10 Análisis DTG Mezclas de Biomasa y carbón



Ghetti [91] estableció tres criterios para evaluar la reactividad: un criterio de tipo químico, un criterio termogravimétrico y otro cinético. Al realizar el análisis por el método termogravimétrico es necesario considerar la curva de DTG, este método establece que la altura y posición del primer pico de la primera zona de descomposición son indicadores de la reactividad de una sustancia [92], para este estudio el compuesto más reactivo es la muestra compuesta totalmente por aserrín.

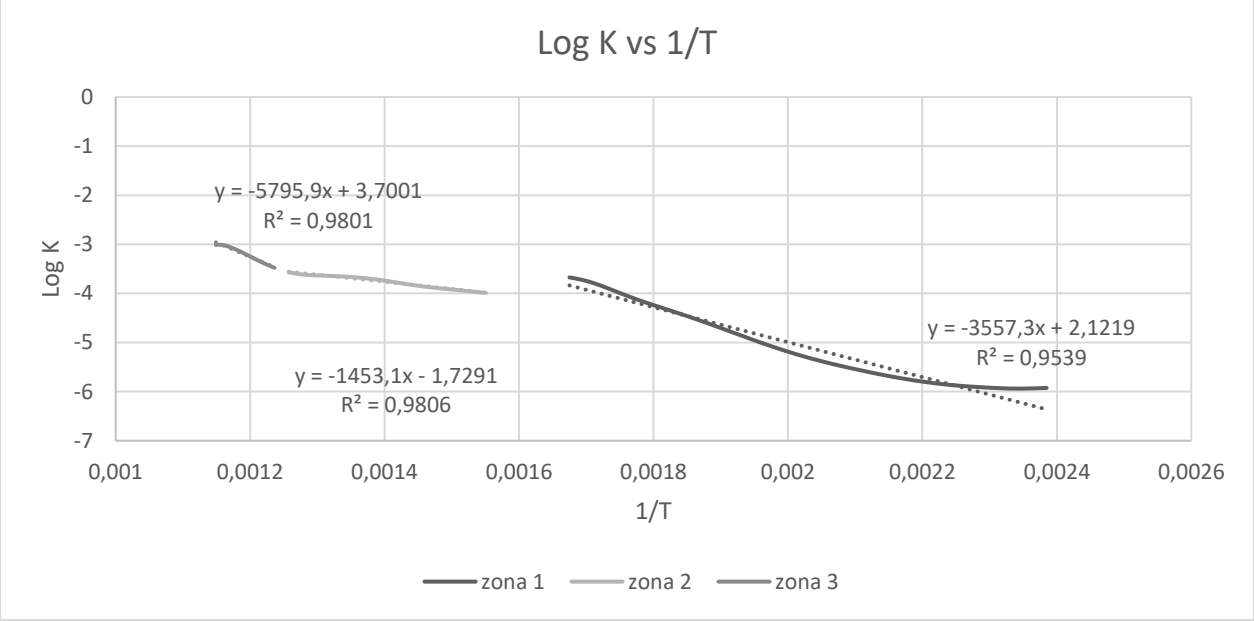
Normalmente la reactividad de una muestra durante la combustión está asociada al máximo pico de temperatura alcanzado durante el perfil de descomposición térmica, a este punto se le denomina tasa de reacción máxima, así mismo, la reactividad de un material puede ser estudiada mediante el establecimiento de sus parámetros cinéticos durante el proceso de descomposición térmica.

En cuanto al orden de la reacción diferentes autores han considerado como una aproximación aceptable en los procesos de oxidación de los combustibles y biocombustibles sólidos establecer

un orden de reacción de 1, debido a que durante el análisis termogravimétrico la muestra es pequeña y el proceso ocurre con exceso de aire. [9][68][93] Para este estudio específico es elegido el método establecido por Cumming [85] de la energía de activación aparente, **Ecuación 3-8**, que da una buena aproximación para procesos no isotérmicos y es altamente usada en procesos de análisis de combustión de biomasa y carbones.[85][86]

En la **Figura 3-11** se presenta la gráfica de la ecuación de Arrhenius, para la mezcla de carbón y aserrín 50-50 para las tres regiones de reacción descritas con anterioridad, entre las temperaturas de 177ºC - 295ºC, 315ºC- 334ºC y 354ºC – 639,66ºC, la metodología descrita fue empleada para realizar el análisis de las demás mezclas; 100% aserrín, 75-25% aserrín- carbón, 25-75% aserrín -carbón y carbón 100% en tamaño medio de partícula, estableciéndose en cada muestra las tres zonas reactivas.

Figura 3-11 Gráfica de Arrhenius para la mezcla de carbón y aserrín 50-50%



En la **Tabla 3-4** se presentan los parámetros reactivos del proceso de oxidación, para las mezclas estudiadas.

Tabla 3-4 Parámetros reactivos del proceso de oxidación de muestras de pellets de aserrín de pino y carbón

Composición	Temperatura inicial (ºC)	Temperatura final (ºC)	Temperatura máxima de reacción (ºC)	Energía de activación kJ/mol	Tasa de combustión máxima
0% aserrín	354,5	767,2	462,7	46,11	0,2426
25% aserrín	191,0	413,3	336,7	43,22	0,2892
50% aserrín	187,3	384,0	334,8	24,22	0,6411
75% aserrín	180,3	358,0	323,8	21,85	0,8810

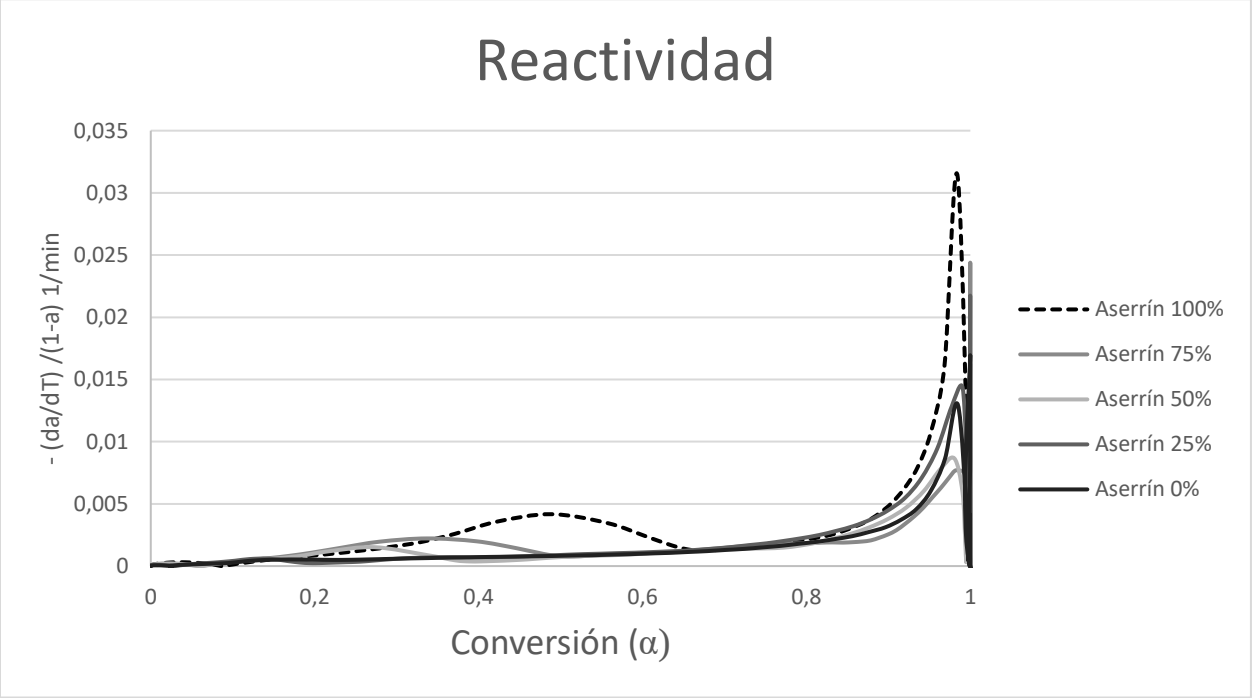
100% aserrín	190,0	371,3	334,0	13,45	1,2674

A continuación, se presenta en análisis de reactividad de las muestras de biomasa y carbón, este estudio presenta la relación entre la conversión y la primera derivada de la descomposición del material con respecto a la temperatura. A medida que la muestra tiene un aumento de biomasa en su composición su reactividad aumenta, esto está ligado directamente a la composición de la celulosa y hemicelulosa, que tienen entre su composición primaria, gran porcentaje de hidrógenos y oxígenos, elementos altamente reactivos.

La reactividad, evaluada como una relación especifica de la velocidad de reacción, puede ser estudiada a través de la conversión; con esta evaluación se evidencia que para las muestras que contenían aserrín la reactividad inicia a bajas conversiones (**Figura 3-12**). En todos los análisis se presenta un aumento de la reactividad respecto al aumento de la conversión, este comportamiento se debe además de la composición al aumento de la temperatura en una tasa de calentamiento constante.

En las muestras que poseen aserrín de pino, se evidencian picos previos de reactividad asociados a la descomposición de las estructuras biopolimericas de la biomasa en conversiones bajas, si evaluamos la conversión vs la temperatura este comportamiento se vería reflejado entre los 250 y los 350°C, los rangos de dichos picos se extienden mientras mayor contenido de biomasa tienen las muestras; Para el carbón la reactividad es máxima se desarrolla a altas conversiones, es decir a altas temperaturas, durante su combustión no es muy clara la presencia de un pico máximo de reactividad, este fenómeno se debe principalmente a la inhibición de las cenizas y al enriquecimiento de material menos reactivo.

Figura 3-12 Análisis de reactividad pellets de biomasa



Al estudiar la **Figura 3-12** se evidencia un incremento de la reactividad de los pellets de contienen bajo contenido de carbón a bajas conversiones. Existe una relación directa entre el incremento de la conversión y la reactividad de las muestras con la temperatura. En el caso del carbón el comportamiento obtenido corresponde al definido en la literatura [86]. La variación en la reactividad de cada compuesto se debe a las diferencias en las zonas de superficie activas y al consumo de materia reactiva a bajas temperaturas dejando el material menos reactivo a altas conversiones y temperaturas.

a. Combustión de los pellets

A continuación, se presente un análisis cualitativo de los cambios dinámicos de estructura y estabilidad de llama de los pellets al ser quemados. En cada caso se hizo un video del proceso de combustión; durante la edición del video los fotogramas se tomaron de acuerdo con el grado de avance de la reacción considerando el tiempo total de reacción.

En la **Figura 3-13** se presentan las pruebas de combustión para pellets elaborados 100% con aserrín y los tres tamaños de partícula estudiados. En cada prueba se estableció un porcentaje de avance de la reacción con un punto de terminación final, la ignición en cada caso se hizo de la misma manera y el aire se mantuvo constante. La muestra que tuvo un mayor frente de llama

es la de aserrín de pino 100% con el menor tamaño de partícula (**Figura 3-13-(a)**), en comparación con las otras muestras, esta es la que menor cantidad de cenizas genera, con un 2,35%.

Figura 3-13 Proceso de combustión. Pellet 100% con diferentes tamaños de partícula, *(a) tamaño de partícula fino, (b) tamaño de partícula medio, (c) tamaño de partícula grueso*

La **Figura 3-13 – (b)** presenta la prueba de combustión para un pellet de aserrín 100% en tamaño de partícula medio, en este caso la muestra presentó una llama de menor tamaño a la presentada en los pellets de tamaño *fino*, esta muestra presenta un porcentaje de cenizas de 3,10% en comparación con las otras muestras es el más alto de todos.

En las tres muestras, la combustión se desarrolla en dos fases claramente distinguidas, la primera inicia con la ignición del material a partir de allí se presenta un rápido desprendimiento de volátiles que se relaciona con el crecimiento del frente de llama, esta primera etapa se desarrolla de forma homogénea en fase gaseosa donde los volátiles liberados hacen combustión sobre la estructura del pellet, en esta etapa es posible evidenciar una llama de color azul asociada a la oxidación completa de los volátiles, la segunda etapa consiste en la combustión del carbón generado de la primera etapa, esta es una etapa que se desarrolla de forma heterogénea, permitiendo evidenciar una combustión con llama escasa de color rojizo-amarillo, propia de la combustión incompleta. Una vez se ha consumido el carbón se generan las cenizas.

En la **Figura 3-14** se presentan las pruebas de combustión para pellets con diferentes composiciones y el mismo tamaño de partícula, *tamaño medio,* en este caso la **Figura 3-14-(a)** corresponde a la muestra de 75-25 aserrín-carbón tamaño medio, esta materia prima presenta un alto frente de llama y al igual que las pruebas con 100% aserrín, se evidencia una combustión en dos etapas, sin embargo la etapa heterogénea en este caso es incompleta, los sitios activos dentro de la estructura del carbonizado son menores debido a que el carbón tiene poco contenido de oxígeno, dificultando que la combustión pueda desarrollarse adecuadamente, para esta muestra el porcentaje de cenizas es de 12,9%.

En la **Figura 3-14- (b)** se presenta la prueba para la muestra 50-50 aserrín-carbón, en este caso la ignición tarda más, existe una ralentización de la ignición y de la liberación de volátiles haciendo que la combustión del pellet tome más tiempo en comparación con la prueba anterior, durante esta prueba la etapa de combustión heterogénea es menor haciendo que se generen mayor cantidad de cenizas, 26,25%.

Figura 3-14 Pruebas de combustión de pellets producidos con tamaño medio de partícula variando su composición. ***(a) Pellets 75-25% aserrín carbón. (b) Pellets 50-50% aserrín carbón. (c) pellets 25-75% aserrín carbón***

La **Figura 3-14 – (c)** presenta la prueba para los pellets elaborados una mezcla en tamaño de partícula medio, 25%-75% con aserrín- carbón, en esta prueba la ignición tarda más, en comparación con las anteriores y no se evidencia una combustión heterogénea, los volátiles se

liberan de forma lenta haciendo que la llama se mantenga por más tiempo, para esta prueba las cenizas generadas son 33,49%.

4. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

En esta tesis se evaluó la influencia de los cambios de parámetros operacionales durante el proceso de densificación sobre las propiedades finales de pellets de Aserrín de Pino y Carbón; a lo largo de este estudio se evidenció la influencia del cambio de contenido de carbón y de tamaño de partícula sobre las propiedades físicas y químicas de los pellets estudiados. Al hacer una comparación de los resultados obtenidos con los estándares de calidad y clasificación de los pellets comerciales se establece que los pellets elaborados con mezclas 50-50% y 75% aserrín -25% carbón en tamaño de partícula medio son los que tienen mejores características físicas y químicas además de cumplir con las condiciones de calidad establecidas.

La durabilidad, resistencia y factor de compresión son directamente proporcionales al tamaño de partícula, este comportamiento fue evidenciable en pellets elaborados completamente a partir de aserrín (Capitulo 2); en los pellets producidos a partir de mezclas con carbón, mientras el contenido de carbón aumenta, propiedades como la durabilidad y factor de compresión disminuyen ,esto puede atribuirse al aumento en la fricción de las partículas con las paredes de la matriz y la disminución de la presión aplicada a la estructura del pellet causada por la resistencia a su extrusión (**Figura 1-12**)

En ninguna de las pruebas fue necesario emplear un agente aglomerante adicional, esto asegura que los pellets producidos desarrollaron mecanismos de densificación asociados a su estructura, composición y tamaño de partícula, dadas las condiciones de presión, temperatura y humedad establecidas en el proceso.

El poder calorífico (PCI) del aserrín de pino y el carbón empleados fueron de 18,08 MJ/kg y 30,64 MJ/kg respectivamente, al considerar el poder calorífico del combustible final como el valor ponderado del poder calorífico de las materias primas y el porcentaje másico de la mezcla

constituyente, es posible mejorar el poder calorífico de los pellets finales al generar mezclas que permitan aprovechar las propiedades conjuntas de sus materias primas; la producción de combustibles elaborados a partir de mezclas permite impulsar el consumo de biomasa y gestionar los recursos no renovables para la generación de energía aprovechando el potencial energético y propiedades de las materias primas empleadas.

Referente a la combustión de los pellets se obtuvo un comportamiento esperado acorde a lo presentado por Senneca [72] y Taş [93], al aumentar la composición de biomasa en la conformación de los pellets su reactividad aumentó, este comportamiento se complementó con las variaciones en la energía de activación media ponderada reportada en la tabla (**Tabla 3-4**) durante el análisis de la oxidación de cada mezcla de combustible, la mezcla de carbón puro presentó una energía de activación de 46,11 kJ/mol, mientras que la mezcla 50-50% de carbón y aserrín presentó una energía de 24,22 kJ/mol y la muestra de aserrín puro tuvo una energía de 13,45 kJ/mol, mientras menor sea la energía de activación más reactivo es el material. Mientras menor sea el contenido de carbón en la muestra se evidencia una mayor liberación de volátiles y un favorecimiento de la combustión en fase homogénea, a medida que el contenido de carbón aumenta en la muestra, la ignición se ve retardada y se favorece la combustión en fase heterogénea, disminuyendo el avance de reacción evitando que el material alcance a oxidarse por completo.

Recomendaciones

Para los análisis de reactividad de mezclas de biomasa y carbón se recomienda el estudio adicional de la porosidad del material y su cambio durante el proceso de combustión, dado que la reactividad puede aumentar si la porosidad aumenta, haciendo que las fases de reacción tengan mayor área superficial permitiendo un mayor contacto entre los reactantes.

Se recomienda la realización del análisis cinético cambiando las rampas de calentamiento en las pruebas de TGA, puesto que la conversión varia con respecto a la temperatura, las energías de activación calculadas en este estudio corresponden a un valor medio aparente de energía y solo son válidas bajo las condiciones y rangos de operación trabajados.

Bibliografía

[1] IRENA, *Renewables 2017: Global Status Report*, vol. 72, no. October 2016. 2017.

[2] J. Gurney and B. P. Company, “BP Statistical Review of World Energy,” 2019.

[3] P. Pradhan, S. M. Mahajani, and A. Arora, “Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 181, pp. 215–232, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.FUPROC.2018.09.021.

[4] S. V Vassilev, C. G. Vassileva, and V. S. Vassilev, “Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal : An overview,” *FUEL*, vol. 158, pp. 330–350, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.05.050.

[5] Á. Chávez Porras and A. Rodríguez González, “Aprovechamiento de residuos orgánicos agrícolas y forestales en Iberoamérica,” *Acad. y Virtualidad*, vol. 9, no. 2, pp. 90–107, 2016, doi: 10.18359/ravi.2004.

[6] Jaya Shankar Tumuluru, Christopher T Wright, Richard D Boardman, Neal A Yancey, and Shahab Sokhansanj, “A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods,” no. May 2014, 2013, doi: 10.13031/2013.37191.

[7] J. Li, M. C. Paul, P. L. Younger, I. Watson, M. Hossain, and S. Welch, “Combustion Modelling of Pulverized Biomass Particles at High Temperatures,” *Energy Procedia*, vol. 66, pp. 273–276, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2015.02.055.

[8] H. Lechner, “Pellets - Becoming a Global Commodity ? Pellet supply and demand , policies and,” *Pyöry*, 2009.

[9] F. Guo and Z. Zhong, “Experimental studies on combustion of composite biomass pellets in fluidized bed,” *Sci. Total Environ.*, vol. 599–600, pp. 926–933, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2017.05.026.

[10] C. A. Forero Nuñez, *Densification mechanisms during solid biofuels production made of sawdust, coal and cocoa husks by pressing*. 2014.

[11] J. Mina-Boac, M. E. Casada, and R. G. Maghirang, “Feed pellet and corn durability and breakage during repeated elevator handling,” *Appl. Eng. Agric.*, 2008.

[12] C. Kirsten, V. Lenz, H. W. Schröder, and J. U. Repke, “Hay pellets - The influence of particle size reduction on their physical-mechanical quality and energy demand during production,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 148, pp. 163–174, 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.02.013.

[13] S. H. Larsson and R. Samuelsson, “Prediction of ISO 17831-1:2015 mechanical biofuel pellet durability from single pellet characterization,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 163, pp. 8–15, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.FUPROC.2017.04.004.

[14] A. Demirbas, “Combustion characteristics of different biomass fuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 219–230, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.PECS.2003.10.004.

[15] A. Gravelsins, I. Muizniece, A. Blumberga, and D. Blumberga, “Economic sustainability of pellet production in Latvia,” *Energy Procedia*, vol. 142, pp. 531–537, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.12.083.

[16] X. Wang *et al.*, “Influence of coal co-firing on the particulate matter formation during pulverized biomass combustion,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 3, pp. 450–458, Jun. 2019, doi: 10.1016/J.JOEI.2018.05.003.

[17] C. Chen, S. Qin, F. Chen, Z. Lu, and Z. Cheng, “Co-combustion characteristics study of bagasse , coal and their blends by thermogravimetric analysis,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 2, pp. 364–369, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2017.12.008.

[18] C. D. LA REPÚBLICA, “ley 1215,” *Por la cual se Adopt. medidas en Mater. generación energía eléctrica*, pp. 6–8, 2015.

[19] I. E. M. Bros, D. E. L. A. Com, D. E. Regulaci, and D. E. Energ, “Comisión de Regulación de Energía y Gas PROCEDIMIENTO DE PRUEBA Y AUDITORÍA A PROCESOS DE COGENERACIÓN DOCUMENTO CREG-076,” pp. 1–3, 2010.

[20] Congreso de la republica, *ley 1715*, vol. 85. 2014.

[21] PROFOR, “Situación actual y potencial de fomento de plantaciones forestales con fines comerciales en Colombia,” Bogotá, 2017.

[22] D. Mallick, P. Mahanta, and V. Suryakant, “Co-gasification of coal and biomass blends : Chemistry and engineering,” *Fuel*, vol. 204, pp. 106–128, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.05.006.

[23] R. García, M. V Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, “Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets,” *Fuel*, vol. 251, no. March, pp. 739–753, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.03.141.

[24] N. Kaliyan and R. V. Morey, “Bioresource Technology Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 3, pp. 1082–1090, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.064.

[25] L. Carolina, H. Solórzano, C. Andrés, F. Núñez, and F. E. Sierra-vargas, “Pellet Market and Analysis of New Research Trends,” vol. 12, no. 23, pp. 81–92, 2017.

[26] M. Barbanera, E. Lascaro, V. Stanzione, A. Esposito, R. Altieri, and M. Bufacchi, “Characterization of pellets from mixing olive pomace and olive tree pruning,” *Renew. Energy*, vol. 88, pp. 185–191, 2016, doi: 10.1016/j.renene.2015.11.037.

[27] S. D. Doring, *Power from Pellets: Technology and Applications*, First. Berlin: Springer,

2013.

[28] L. Cuervo, J. L. Folch, and R. E. Quiroz, “Lignocelulosa Como Fuente de Azúcares Para la Producción de Etanol .,” *BioTecnologia*, vol. 13, no. 3, pp. 11–25, 2001.

[29] A. Garcia-Maraver, D. Salvachúa, M. J. Martínez, L. F. Diaz, and M. Zamorano, “Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 11, pp. 2245–2249, Nov. 2013, doi: 10.1016/J.WASMAN.2013.07.010.

[30] C. Gokcol, B. Dursun, B. Alboyaci, and E. Sunan, “Importance of biomass energy as alternative to other sources in Turkey,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 2, pp. 424–431, 2009, doi: 10.1016/j.enpol.2008.09.057.

[31] G. Zhang, Y. Sun, and Y. Xu, “Review of briquette binders and briquetting mechanism,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. July 2017, pp. 477–487, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.072.

[32] J. F. González, B. Ledesma, A. Alkassir, and J. González, “Study of the influence of the composition of several biomass pellets on the drying process,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 10, pp. 4399–4406, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.08.019.

[33] C. A. Forero-Nuñez, J. Jochum, and F. E. S. Vargas, “Effect of particle size and addition of cocoa pod husk on the properties of sawdust and coal pellets,” *Ing. e Investig.*, vol. 35, no. 1, pp. 17–23, 2015, doi: 10.15446/ing.investig.v35n1.46157.

[34] N. Y. Harun and M. T. Afzal, “Effect of Particle Size on Mechanical Properties of Pellets Made from Biomass Blends,” *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 93–99, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.445.

[35] C. Tenorio, R. Moya, M. T. Filho, and J. Valaert, “Application of the X-ray densitometry in the evaluation of the quality and mechanical properties of biomass pellets,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 132, pp. 62–73, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.12.040.

[36] N. Kaliyan and R. V. Morey, “Densification characteristics of corn cobs,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 5, pp. 559–565, May 2010, doi: 10.1016/J.FUPROC.2010.01.001.

[37] X. Dai, S. Theppitak, and K. Yoshikawa, “Pelletization of carbonized wood using organic binders with biomass gasification residue as additive,” *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 509–515, 2019, doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.144.

[38] Z. Zuo *et al.*, “Mechanical and reduction characteristics of cold-pressed copper slag pellets composited within biomass and lignite,” *Renew. Energy*, vol. 125, pp. 206–224, 2018, doi: 10.1016/j.renene.2018.02.057.

[39] “Molinos y plantas para la fabricación de pellets de madera y biomasa.” [Online]. Available: http://www.plantaspeletizadoras.com/molino-de-pellets.html. [Accessed: 18-May-2020].

[40] M. Macko and A. Mrozinski, “Work parameters research of wood pellet machine,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2077, no. February, pp. 1–8, 2019, doi: 10.1063/1.5091899.

[41] “Matriz Peletizadoras - Ferraz.” [Online]. Available: https://www.ferrazmaquinas.com.br/es/equipamento/matriz-peletizadoras. [Accessed: 19-May-2020].

[42] E. Alakangas and P. Paju, “Wood pellets in Finland - technology, economy, and market OPET Report 5,” *Tech. Res. Cent. Finl.*, p. 85, 2002.

[43] C. Rhén, R. Gref, M. Sjöström, and I. Wästerlund, “Effects of raw material moisture content, densification pressure and temperature on some properties of Norway spruce pellets,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 1, pp. 11–16, 2005, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.03.003.

[44] B. Ye, R. Zhang, J. Cao, K. Lei, and D. Liu, “The study of co-combustion characteristics of coal and microalgae by single particle combustion and TGA methods,” *J. Energy Inst.*, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JOEI.2019.07.001.

[45] S. Frodeson, G. Henriksson, and J. Berghel, “Effects of moisture content during densification of biomass pellets, focusing on polysaccharide substances,” *Biomass and Bioenergy*, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.01.048.

[46] ASTM, “ASTM E873 - 82: Standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels,” vol. 82, no. Reapproved, pp. 17–18, 2019, doi: 10.1520/E0873-82R19.3.2.

[47] B. Kwiecińska, S. Pusz, and B. J. Valentine, “Application of electron microscopy TEM and SEM for analysis of coals, organic-rich shales and carbonaceous matter,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 211, no. May, p. 103203, 2019, doi: 10.1016/j.coal.2019.05.010.

[48] E. V. Anoop, V. Ajayghosh, J. M. Nijil, and C. M. Jijeesh, “Evaluation of pulp wood quality of selected tropical pines raised in the high ranges of Idukki district, Kerala,” *J. Trop. Agric.*, vol. 52, no. 1, pp. 59–66, 2014.

[49] G. R. Hodge and W. C. Woodbridge, “Global near infrared models to predict lignin and cellulose content of pine wood,” *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 18, no. 6, pp. 367–380, 2010, doi: 10.1255/jnirs.902.

[50] C. Ospina *et al.*, *El Pino pátula- Guías silviculturales*. 2011.

[51] L. A. Quintero, J. Herrera, and L. Corzo, “Relación entre la resistencia a la compresión y la porosidad del concreto evaluada a partir de parámetros ultrasónicos,” *Rev. ION, Bucaramanga*, vol. 24, no. 1, pp. 69–76, 2011.

[52] L. Mar, “S ´ ıntesis de carb ´ on activado peletizado a partir de carb ´ on mineral del Cerrej ´ on,” 2014.

[53] R. García, M. V. Gil, F. Rubiera, and C. Pevida, “Pelletization of wood and alternative residual biomass blends for producing industrial quality pellets,” *Fuel*, vol. 251, no. April, pp. 739–753, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.03.141.

[54] S. Rajabi Hamedani, A. Colantoni, F. Gallucci, M. Salerno, C. Silvestri, and M. Villarini, “Comparative energy and environmental analysis of agro-pellet production from orchard woody biomass,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 129, no. January, p. 105334, 2019, doi:

10.1016/j.biombioe.2019.105334.

[55] T. Wilson, “Factors affecting wood pellets durability,” Pennsylvania State University, 2010.

[56] E. P. C. (EPC), c/o A.-E. B. Association, R. E. House, 63-65 Rue D’Arlon, and B. 1040 Brussels, “European Pellet Council Manual para la certificación de pellets de madera para usos térmicos,” 2013.

[57] N. Kaliyan and R. Vance Morey, “Factors affecting strength and durability of densified biomass products,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 3, pp. 337–359, 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2008.08.005.

[58] O. O. Fasina and S. Sokhansanj, “Effect of fines on storage and handling properties of alfalfa pellets,” *Can. Agric. Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 25–29, 1996.

[59] ASTM, “Standard Test Method of Drop Shatter Test for Coal 1,” *Astm*, vol. 05, no. Reapproved 2002, pp. 4–7, 2015, doi: 10.1520/D0440-07R12.2.

[60] R. 21, “Renewables 2019. Global Status Repor,” 2019. [Online]. Available: http://ren21.net/gsr-2019/?gclid=EAIaIQobChMI7PeIn-zx4gIVhWSGCh2E6w1KEAAYASAAEgKZ4fD_BwE.

[61] IEA, “Global Energy & CO2 Status Report: Emissions,” *Iea.org*, pp. 1–7, 2019.

[62] A. Gani, K. Morishita, K. Nishikawa, and I. Naruse, “Characteristics of co-combustion of low-rank coal with biomass,” *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 4, pp. 1652–1659, 2005, doi: 10.1021/ef049728h.

[63] T. Nussbaumer, “Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction,” *Energy and Fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1510–1521, 2003, doi: 10.1021/ef030031q.

[64] H. Lu, W. Robert, G. Peirce, B. Ripa, and L. L. Baxter, “Comprehensive Study of Biomass Particle Combustion,” no. 4, pp. 2826–2839, 2008.

[65] M. Sami, K. Annamalai, and M. Wooldridge, “Co-firing of coal and biomass fuel blends,” vol. 27, pp. 171–214, 2001.

[66] C. Vadenbo, D. Tonini, V. Burg, T. F. Astrup, O. Thees, and S. Hellweg, “Environmental optimization of biomass use for energy under alternative future energy scenarios for Switzerland,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 119, pp. 462–472, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2018.10.001.

[67] L. Jiang *et al.*, “A comparative study of biomass pellet and biomass-sludge mixed pellet : Energy input and pellet properties,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 126, pp. 509–515, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.08.035.

[68] S. Hu, X. Ma, Y. Lin, Z. Yu, and S. Fang, “Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 99, pp. 112–118, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.026.

[69] G. Simões, “Single particle ignition of pulverized solid biomass fuels : experiments and modeling,” no. May, pp. 1–63, 2016.

[70] sjaak van loo and jaap Koppejan, *Biomass combustion and cofiring*. London: Earthscan, 2008.

[71] S. G. Sahu, N. Chakraborty, and P. Sarkar, “Coal-biomass co-combustion: An overview,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 575–586, 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.106.

[72] O. Senneca, F. Scala, R. Chirone, and P. Salatino, “Relevance of structure , fragmentation and reactivity of coal to combustion and oxy-combustion,” *Fuel*, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.034.

[73] D. K. Park, S. D. Kim, S. H. Lee, and J. G. Lee, “Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 15, pp. 6151–6156, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.087.

[74] J. Ballester, J. Barroso, L. M. Cerecedo, and R. Ichaso, “Comparative study of semi-industrial-scale flames of pulverized coals and biomass,” vol. 141, no. x, pp. 204–215, 2005, doi: 10.1016/j.combustflame.2005.01.005.

[75] Z. Zeng, T. Zhang, S. Zheng, W. Wu, and Y. Zhou, “Ignition and combustion characteristics of coal particles under high-temperature and low-oxygen environments mimicking MILD oxy-coal combustion conditions,” *Fuel*, vol. 253, pp. 1104–1113, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.05.101.

[76] C. R. Shaddix and A. Molina, “Particle imaging of ignition and devolatilization of pulverized coal during oxy-fuel combustion,” *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32 II, no. 2, pp. 2091–2098, 2009, doi: 10.1016/j.proci.2008.06.157.

[77] G. Simões, D. Magalhães, M. Rabaçal, and M. Costa, “Effect of gas temperature and oxygen concentration on single particle ignition behavior of biomass fuels,” vol. 000, pp. 1–8, 2016, doi: 10.1016/j.proci.2016.06.102.

[78] Y. A. Levendis, K. Joshi, R. Khatami, and A. F. Sarofim, “Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse,” *Combust. Flame*, vol. 158, no. 3, pp. 452–465, 2011, doi: 10.1016/j.combustflame.2010.09.007.

[79] R. Khatami, C. Stivers, and Y. A. Levendis, “Ignition characteristics of single coal particles from three different ranks in O 2/N 2 and O 2/CO 2 atmospheres,” *Combust. Flame*, vol. 159, no. 12, pp. 3554–3568, 2012, doi: 10.1016/j.combustflame.2012.06.019.

[80] J. Ahn and H. Ju, “Combustion process of a Korean wood pellet at a low temperature,” *Renew. Energy*, vol. 145, pp. 391–398, 2020, doi: 10.1016/j.renene.2019.05.031.

[81] O. Senneca, F. Scala, R. Chirone, and P. Salatino, “Relevance of structure , fragmentation and reactivity of coal to combustion and oxy-combustion,” *Fuel*, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.034.

[82] J. Cai *et al.*, “Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk,” *Renew. Sustain.*

Energy Rev., vol. 82, pp. 2705–2715, Feb. 2018, doi: 10.1016/J.RSER.2017.09.113.

[83] S. Hu, X. Ma, Y. Lin, Z. Yu, and S. Fang, “Thermogravimetric analysis of the co-combustion of paper mill sludge and municipal solid waste,” *Energy Convers. Manag.*, 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.04.026.

[84] N. A. Soto, W. R. Machado, and D. L. López, “Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés,” *Quim. Nova*, vol. 33, no. 7, pp. 1500–1505, 2010, doi: 10.1590/S0100-40422010000700014.

[85] J. W. Cumming, “Reactivity assessment of coals via a weighted mean activation energy,” *Fuel*, vol. 63, no. 10, pp. 1436–1440, 1984, doi: 10.1016/0016-2361(84)90353-3.

[86] H. L. Gallego-ocampo, “Reactivity of the co-combustion of coal-sludge,” pp. 91–102, 2015.

[87] J. Györe and M. Ecet, “Calculation method based on DTG curve for evaluation of activation energy,” *J. Therm. Anal.*, vol. 5, no. 2–3, pp. 299–305, 1973, doi: 10.1007/BF01950377.

[88] A. Magdziarz and M. Wilk, “Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 2, pp. 519–529, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2933-y.

[89] A.-A. S. T. Methods, “Standard Classification of Coals by Rank-D388-19,” 2002.

[90] J. J. A. Flores and J. G. R. Quiñones, “Study of kinetics in thermogravimetric processes of lignocellulosic materials,” *Maderas Cienc. y Tecnol.*, vol. 20, no. 2, pp. 221–238, 2018, doi: 10.4067/S0718-221X2018005002601.

[91] R. Tartarelli, M. Giorgini, P. Ghetti, and R. Belli, “DTG combustion behaviour of charcoals,” *Fuel*, vol. 66, no. 12, pp. 1737–1738, 1987, doi: 10.1016/0016-2361(87)90373-5.

[92] E. Kastanaki and D. Vamvuka, “A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends,” *Fuel*, vol. 85, no. 9, pp. 1186–1193, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.FUEL.2005.11.004.

[93] S. Taş and Y. Yürüm, “Co-firing of biomass with coals,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 1, pp. 293–298, 2012, doi: 10.1007/s10973-010-1281-z.