Výskum vlastností kompozitných peliet na báze kakaových šupiek pre energetické využitie

Miloš MATÚŠ [*, 1], *Peter KRIŽAN* [1], *Lucia PLOSKUŇÁKOVÁ* [1]

[1] *Slovenská technická univerzita v Bratislave, Strojnícka fakulta, Nám. slobody 17, 81231 Bratislava, Slovenská republika*

*** Email:** milos.matus@stuba.sk

Tlak na diverzifikáciu surovinovej základne tuhých biopalív vo svete neustáva. Obrovský no doposiaľ málo využívaný energetický potenciál predstavuje odpad z poľnohospodárskej produkcie a následného spracovania. Využitie takéhoto odpadu prináša mnohé technické problémy pri spracovaní ako aj pri spaľovaní. Príspevok je orientovaný na výskum zvyšovania fyzikálnych a mechanických ukazovateľov kvality kompozitných peliet na báze zmesi kakaových šupiek a smrekových pilín. Cieľom výskumu je optimalizácia hmotnostného pomeru surovín na základe dosahovaných výsledkov parametrov kvality a minimalizácie nákladov na surovinu. Skúmané boli zmesi s narastajúcim hmotnostným podielom drevnej zložky od 0 % do 40 % v slnečnicových šupkách. Kvalita týchto palivových peliet bola vyhodnocovaná prostredníctvom normou definovaných parametrov – hustota peliet, sypná hustota, vlhkosť peliet, tvrdosť, mechanická odolnosť. Výsledky experimentov preukázali, že zvyšovaním podielu drevnej hmoty v kakaových šupkách je možné takúto homogenizovanú zmes nielen úspešne transformovať do paliva vo forme peliet, ale zvyšujú sa aj kvalitatívne parametre samotného paliva. Výsledky výskumu preukázali, že optimálny pomer smrekových pilín v kompozitnom palive z kakaových šupiek je 20 % vychádzajúc z výsledkov mechanických ukazovateľov kvality paliva a ekonomiky produkcie.

Kľíčová slova: pelety, biomasa, kompozitné palivo, kakaové šupky

1 Úvod

Boj proti klimatickým zmenám je v súčasnosti považovaný za najväčšiu hrozbu a výzvu, akej v súčasnosti ľudstvo čelí. Jedným zo základných nástrojov v tomto boji je výraznejší a systematický nárast využívania obnoviteľných zdrojov energie. Práve krajiny EÚ stoja na čele boja proti zmene klímy. Všetky členské štáty EÚ podpísali a ratifikovali Parížsku dohodu a v súlade s týmto záväzkom sa dohodli, že nasmerujú EÚ na cestu k tomu, aby sa do roku 2050 stala prvou klimaticky neutrálnou ekonomikou a spoločnosťou. EÚ na základe dohody do konca roka 2020 predložila svoju dlhodobú stratégiu znižovania emisií aj aktualizované plány v oblasti klímy, pričom sa zaviazala znížiť emisie EÚ do roku 2030 minimálne o 55 % v porovnaní s úrovňami v roku 1990.

Ciele výskumu uvedeného v tomto príspevku priamo reflektujú na súčasnú prehlbujúcu sa energetickú krízu v Európe, a s tým súvisiacu nevyhnutnosť hľadania a masového využívania

obnoviteľných zdrojov energie. V svetle súčasných geopolitických a hospodárskych zmien v Európe bude kľúčové v najbližších rokoch vyriešiť nevyhnutný skokový prechod od fosílnych energonosičov k obnoviteľným zdrojom, ako aj k diverzifikácii zdrojov.

V súčasnosti európska legislatíva stanovuje konkrétne ciele pre využívanie obnoviteľných zdrojov energie, čo by malo mať za následok postupné nahrádzanie fosílnych palív. Využívanie obnoviteľných zdrojov energie je jednou z ciest ochrany prírody ako celku a poskytnutia perspektívy udržateľného rozvoja spoločnosti. V dobe hľadania nových energetických zdrojov vo svete sa nastoľuje otázka možností a metód efektívneho využívania biomasy ako najvýznamnejšieho obnoviteľného zdroja energie. Biomasa predstavuje najperspektívnejší obnoviteľný zdroj energie s najefektívnejšími možnosťami skladovania tejto energie. Výroba tuhých ušľachtilých biopalív je vhodnou cestou ako energeticky efektívne zhodnotiť biomasu a ďalší organický odpad. Tuhé ušľachtilé biopalivá môžu byť konkurencieschopné fosílnym palivám iba za predpokladu, že sú vysokokvalitné a produkované s nízkymi nákladmi.

Na výrobu tuhých ušľachtilých biopalív vo forme peliet sa už desaťročia používa predovšetkým drevná hmota. Z dôvodu neustáleho nárastu dopytu sa v posledných rokov úspešne uplatňujú aj pelety z niektorých druhov fytomasy. Využívanie cielene pestovanej fytomasy, resp. vybraného agroodpadu pre produkciu palivových peliet však tento narastajúci dopyt po palivách nedokáže nasýtiť. Fytomasa navyše prináša mnohé technické problémy pri spracovaní ako aj pri spaľovaní. Preto je nevyhnutné jednak hľadať nové zdroje suroviny pre výrobu peliet ako aj skúmať zloženie kompozitných surovín za účelom uspokojenia dopytu a súčasne produkcie palív, ktoré budú vhodné aj pre malé spaľovacie zariadenia, budú prinášať komfort a budú spĺňať prísne kvalitatívne parametre definované normami [1].

Cesta k riešeniu týchto problémov sa ukazuje cez hľadanie kompozitných palív z odpadových organických materiálov (agroodpady, odpady zo spracovania plodín, biomasy, atď.). Výskumom vlastností kompozitných peliet a optimalizácii ich zloženia sa venovalo množstvo výskumných prác [2,3,4,5,6], ktorých cieľom bolo jednak využitie potenciálu odpadovej biomasy a jednak dosiahnutie požadovanej kvality peliet ako biopaliva.

Jedným z odpadových materiálov, ktoré sa doposiaľ nevyužívajú pre energetické zhodnotenie sú kakaové šupky z kakaových bôbov. Vznikajú v potravinárskom priemysle ako odpad pri spracovaní bôbov pre výrobu kakaa a čokolády. Doposiaľ sa tomuto potenciálnemu energetickému zdroju venovalo len zopár prác [7,8,9], na ktoré uvádzaný výskum v tomto príspevku nadväzuje.

2 Materiál a použité metódy

Kvalitatívne vlastnosti palivových biopeliet sú definované príslušnou normou ISO 17225. Stanovené limity sú prísne a určené predovšetkým pre drevnú surovinu. Výskum je založený na energetickom využití kakaových šupiek vo forme peliet. Aby zodpovedali takéto pelety svojou kvalitou norme, je potrebné ich parametre zvýšiť pridaním smrekovej piliny a optimalizovať zloženie takýchto kompozitných peliet.

Experiment je zameraný na výskum vlastností kompozitných peliet vyrobených z rôznych hmotnostných pomerov zmesi kakaových šupiek a smrekových pilín. Cieľom výskumu je definovať vplyv materiálového zloženia peliet na ich fyzikálne a mechanické ukazovatele kvality. Medzi ukazovatele kvality tuhých ušľachtilých palív, ktorých závislosť na pomere surovín sa skúmala, patria hustota, sypná hmotnosť, vlhkosť, mechanická odolnosť a tvrdosť.

Kakaové šupky boli získané priamo od slovenského spracovateľa. Boli dodané už v pomletom stave tak, ako ich na výstupe spracovateľ upravuje kvôli zvýšeniu ich sypnej

hustoty. Čisté smrekové piliny boli získané od slovenskej peletárenskej spoločnosti s už upravenou veľkosťou frakcie a vlhkosťou.

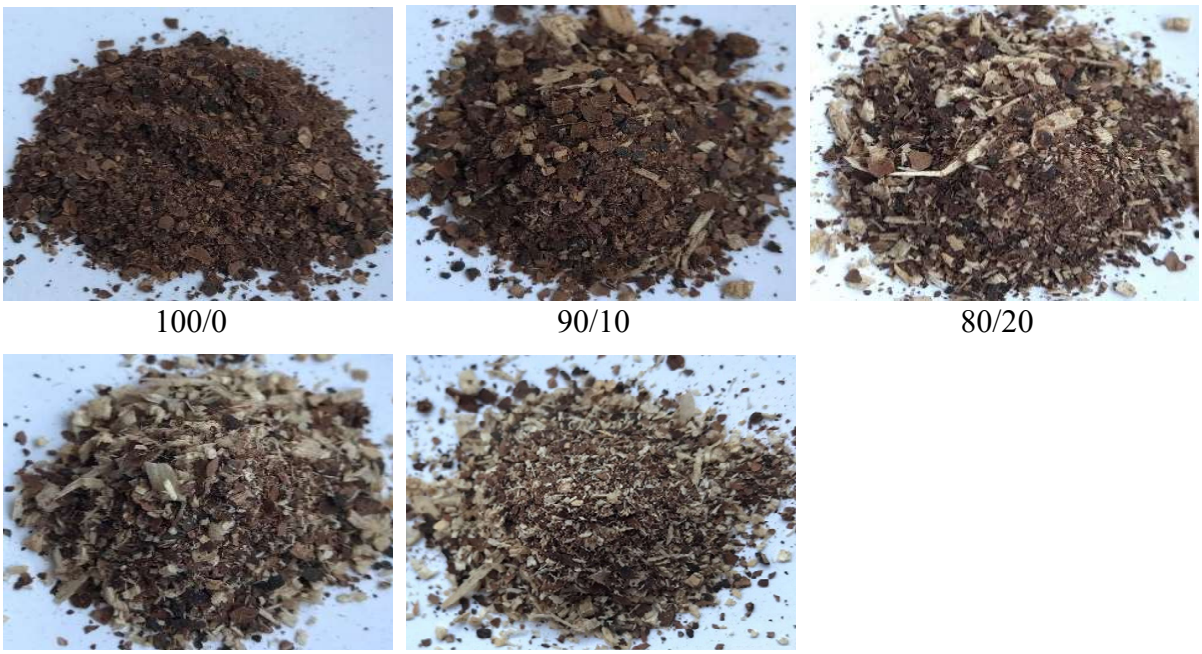
Analýza frakčného zloženia oboch surovín je uvedená v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Frakčné zloženie suroviny

Veľkosť častíc (mm)	Hmotnostný podiel (%)	
	Kakaové šupky	Smreková pilina
≥ 4,00	0	2,4
2,00 - < 4,00	0	11,1
1,00 - < 2,00	10,9	33,6
0,50 - < 1,00	46,3	32,3
< 0,50	42,8	20,6

Experiment uvažuje s piatimi hmotnostnými pomermi zmesí uvedenými v tabuľke 2. Z každej zmesi bolo vyprodukovaných pre potreby experimentov 25 kg peliet.

Príprava materiálu spočíva v presnom navážení pomerov jednotlivých zložiek zmesí a ich výraznej homogenizácii (obr.1). Nakoľko frakčné zloženie u oboch surovín ako aj ich relatívna vlhkosť (Tabuľka 2) sú vyhovujúce, nebolo potrebné surovinu ďalej upravovať. Proces peletovania prebiehal na produkčnom peletovacom lise KAHL 33-390 za ustálených podmienok lisovania.



Obr. 1 Homogenizované zmesi rôznych hmotnostných pomerov surovín – kakaové šupky / smreková pilina

Tabuľka 2 Hmotnostný pomer surovín v peletovaných zmesiach

Zmes	Hmotnostný pomer (%)		Vlhkosť zmesi pred peletovaním (%)
	Kakaové šupky	Smrekové piliny	
1	100	0	5,61
2	90	10	8,70
3	80	20	8,79
4	70	30	9,20
5	60	40	9,42

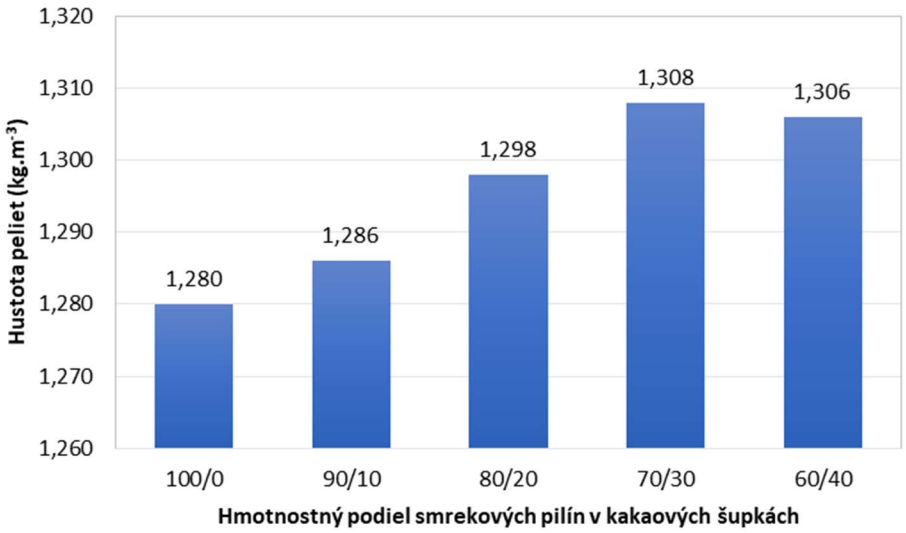
3 Výsledky experimentu

Fyzikálne a mechanické vlastnosti peliet výrazným spôsobom ovplyvňujú kvalitu samotného paliva. Vplývajú na jeho stabilitu, prašnosť a priestorovú náročnosť pri transporte, manipulácii a skladovaní, ako aj na energetickú hustotu paliva. Na hodnotenie kvality kompozitného paliva boli použité normou definované postupy kvantifikácie jednotlivých parametrov.

3.1 Hustota kompozitných peliet

Po stabilizácii peliet (48 hodín po peletovaní) bolo z každej zmesi náhodne vybraných 20 peliet a každá z nich bola podrobená meraniu jej základných rozmerov (dĺžka a priemer) a hmotnosti. Výsledná hodnota hustoty bola vypočítaná ako aritmetický priemer nameraných hodnôt hustoty.

Skúmané pelety boli vyrobené s vysokou hustotou, o čom svedčia aj namerané výsledky. Na základe výsledkov možno konštatovať, že zvyšovaním sa podielu drevených pilín v zmesi rastie hustota výliskov (obr. 3). Vo všeobecnosti platí pre drevné pelety, že so zvyšovaním hustoty peliet z drevnej hmoty rastie aj ich pevnosť. Vyššia hustota výliskov taktiež priaznivo vplýva na tvarovú a objemovú stálosť výliskov.

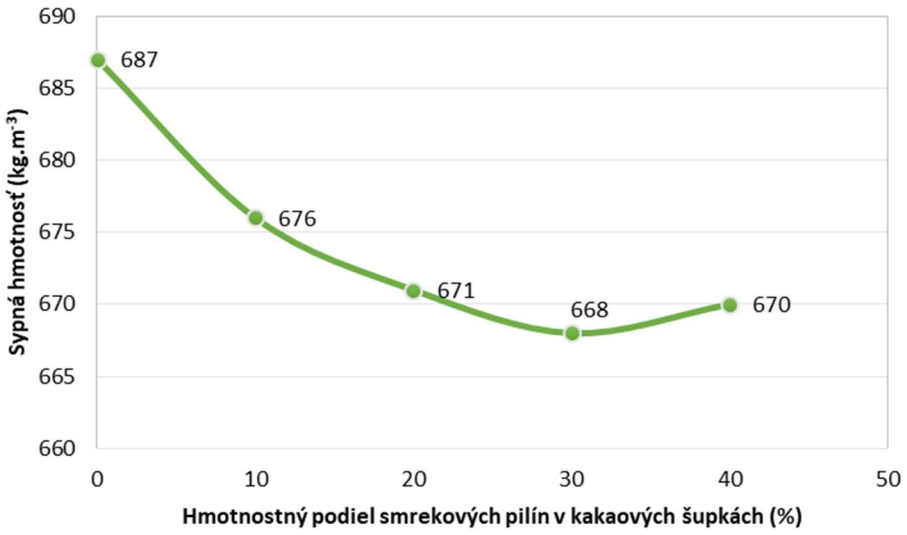


Obr. 2 Závislosť hustoty peliet od nárastu podielu drevnej zložky v zmesi

3.2 Sypná hmotnosť kompozitných peliet

Sypná hmotnosť predstavuje pomer hmotnosti biopaliva nasypaného do určitého objemu. Je závislá od hustoty častíc biopaliva a objemu pórov nasypaného biopaliva. Postup stanovenia sypnej hmotnosti peliet definuje norma ISO 17828. Sypná hmotnosť tuhých biopalív, ako jeden zo základných ukazovateľov ich kvality, je daná normou ISO 17225. Minimálna hodnota pre drevné pelety je 600 kg.m^{-3}.

Zvyšovanie podielu smrekových pilín v peletovanej zmesi spôsobuje klesajúci charakter výslednej sypnej hmotnosti peliet. Z výsledkov hodnotenia sypnej hmotnosti uvedených na Obr. 3 možno konštatovať, že pelety všetkých zmesí dosahujú výrazne vyššiu hodnotu sypnej hmotnosti peliet, ako ju stanovuje norma ISO 17225. Výskum preukázal, že z pohľadu dosahovania požadovaného limitu min. 600 kg.m^{-3} sypnej hmotnosti peliet nemá zvyšovanie podielu drevnej zložky v kompozitnom palive význam. Vzhľadom na cenu vstupných surovín je ekonomicky výhodné minimalizovať podiel drevnej zložky paliva.



Obr. 3 Sypná hmotnosť kompozitných peliet

3.3 Tvrdosť kompozitných peliet

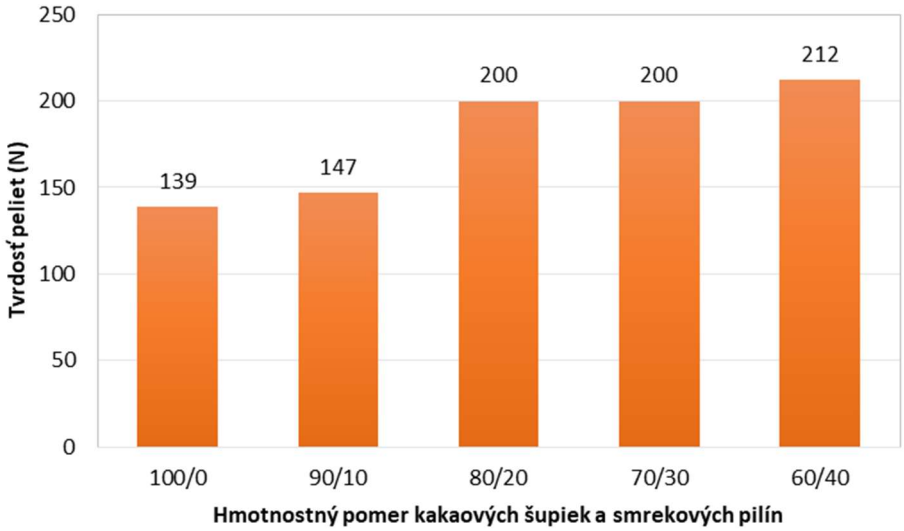
Tvrdosť peliet predstavuje kvalitatívny údaj o výliskoch. Vo všeobecnosti platí že tvrdšie výlisky sú kvalitnejšie. Minimálnu hodnotu tvrdosti peliet síce norma ISO 17225 neudáva a producenti ju povinne v protokoloch o palive udávať nemusia. Hodnota tvrdosti však predstavuje informáciu o kvalite výliskov, ktorá úmerne súvisí s ich pevnosťou, hustotou a mechanickou odolnosťou. Kvantifikovanie tvrdosti peliet využívajú producenti a obchodníci pre jednoduché a rýchle overovanie kvality výliskov.

Na testovanie tvrdosti peliet bolo použité zariadenie od firmy KAHL (obr. 4). Výlisok je vložený do pracovného priestoru zariadenia medzi tvarované lisovadlo a lisovník. Zariadenie vyvíja silu na výlisok až do porušenia výlisku. Zaznamenáva sa maximálna sila, ktorou je peleta pred porušením zaťažená.

Meranie a vyhodnocovanie tvrdosti vyprodukovaných kompozitných peliet bolo realizované desiatimi opakovaniami merania a výsledná hodnota predstavuje ich aritmetický priemer.

Obr. 4 Použité zariadenie na testovanie tvrdosti peliet od firmy KAHL

Na obrázku 5 možno pozorovať, že so zvyšovaním podielu drevených pilín v peletách výrazne rastie aj ich tvrdosť. Podľa očakávania, najvyššiu tvrdosť dosahujú pelety s najvyšším skúmaným podielom dreva (40 %). Avšak z ekonomického pohľadu – minimalizácie podielu smrekovej piliny – nemá význam zvyšovať tvrdosť peliet zvyšovaním drevného podielu nad 20%.



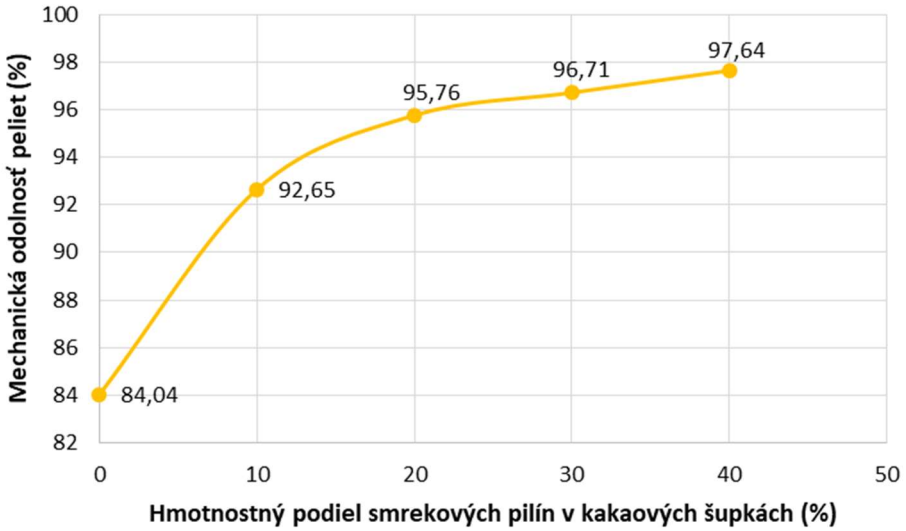
Obr. 5 Tvrdosť kompozitných peliet

3.4 Mechanická odolnosť kompozitných peliet

Mechanická odolnosť je jeden z najvýznamnejších ukazovateľov kvality tuhých biopalív udávaných normou STN EN ISO 17225. Mechanická odolnosť definovaná normou ISO 16559 predstavuje odolnosť zhutneného biopaliva (brikiet a peliet) voči otrasom a/alebo oteru v dôsledku manipulácie a prepravy. Veľké množstvo jemných častíc môže totiž viesť ku klembovaniu paliva v skladovacích zariadeniach spotrebiteľa, a tým spôsobiť zastavenie dodávky paliva do kotla. Rovnako môže nadmerné množstvo jemných častíc spôsobiť zablokovanie podávacej závitovky. Toto je hlavný dôvod, prečo ja kladený taký veľký význam na nízky podiel jemných častíc pri skladovaní biopaliva. Okrem toho zvyšovaním množstva jemných častíc v procese spaľovania sa zvyšuje aj podiel tuhých častíc v emisiách, čomu je potrebné sa vyhnúť z ekologického hľadiska. Vysoké množstvo jemných častíc vplýva na sypnú hustotu a zvyšuje straty počas prepravy a tiež zvyšuje prachové emisie pri manipulácii

s palivom. Navyše je potrebné zdôrazniť, že prach môže spôsobiť explózie počas skladovania či manipulácie.

Na základe výsledkov experimentu sa jednoznačne preukázalo, že zvyšovaním podielu smrekových pilín v kompozitných peletách sa výrazne zvyšuje aj hodnota mechanickej odolnosti (obr. 6). Tento nárast je možné pozorovať v celom rozsahu skúmaného hmotnostného podielu smrekových pilín (40 %). Avšak prudký nárast mechanickej odolnosti je zaznamenaný po hmotnostný podiel 20 % smrekovej piliny. S následným nárastom podielu smrekovej piliny v kakaových šupkách je nárast mechanickej odolnosti miernejší. Mechanická odolnosť peliet produkovaných z čistých kakaových šupiek má hodnotu len 84,04 %, teda po skúške obsahuje pomerne veľa prachových častíc, čo vedie k potenciálnym technickým a bezpečnostným problémom. Avšak pridávaním drevnej zložky sa významne redukuje podiel prachových častíc, a tým sa dosahuje uplatniteľnosť a energetické využitie potenciálu kakaových šupiek ako odpadovej suroviny. Norma ISO 17225 udáva minimálnu hodnotu mechanickej odolnosti drevných peliet kategórií A1 a A2 97,5 %, respektíve pre kategóriu B 96,5 %. Z výsledkov experimentu vyplýva, že pre kategóriu B dosahujú požadovaný limit mechanickej odolnosti kompozitné pelety už s hmotnostným podielom 30% smrekových pilín. Limitnú hodnotu pre kategóriu peliet A1 a A2 dosahujú kompozitné pelety s hmotnostným podielom 40% smrekových pilín. Vzhľadom na fakt, že sa jedná o kompozitné pelety a berúc do úvahy ekonomický faktor minimalizácie drevného podielu, je možné vyhodnotiť, že pre energetické využitie kakaových šupiek vo forme palivových peliet je postačujúci hmotnostný podiel smrekových pilín na úrovni 20%, kedy mechanická odolnosť dosahuje hodnotu až 95,76%.

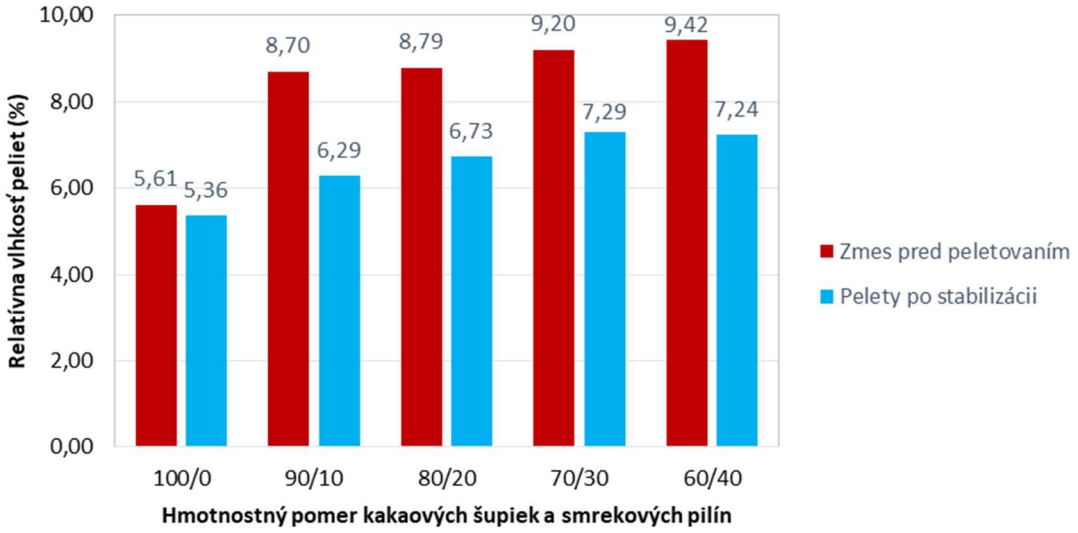


Obr. 6 Mechanická odolnosť kompozitných peliet

3.5 Vlhkosť kompozitných peliet

Počas procesu peletovania je možné riadene zvyšovať vlhkosť suroviny - zmesi vstupujúcej do lisovacej komory peletovacieho lisu, v záujme dosiahnutia najvyššej kvality produkovaných peliet pri ostatných nemenných podmienkach procesu. Pri príliš suchej surovine sú pelety krátke a drobivé, prípadne hrozí zapečenie komôr v matrici. Pri vysokej vlhkosti suroviny výsledné pelety napúčajú, trhajú sa a rozpadávajú. Preto je nevyhnutné v procese peletovania riadiť optimálnu vlhkosť peletovanej suroviny vzhľadom na maximalizáciu mechanických vlastností výsledných peliet.

Vlhkosť paliva je hmotnostný podiel vody obsiahnutý v palive a má najväčší vplyv na ostatné ukazovatele kvality tuhých biopalív. Norma ISO 17225 udáva najvyššiu dovolenú hodnotu relatívnej vlhkosti výliskov 10 %. Graf na obrázku 7 uvádza hodnoty vlhkosti jednotlivých peletovaných zmesí tesne pred vstupom do peletovacieho lisu a vlhkosť peliet po stabilizácii (48 hod.). Z procesu peletovania je možné konštatovať, že kakaové šupky vyžadujú pre dosiahnutie peliet s najvyššou kvalitou nízku vlhkosť suroviny, čisté kakaové šupky len 5,6 %. Z grafu je zrejmé, že s nárastom podielu smrekovej piliny v peletovanej zmesi je potrebné zvyšovať relatívnu vlhkosť zmesi s cieľom zabezpečiť kvalitnú produkciu. Hodnoty vlhkosti peliet jednotlivých zložení dosahovali po stabilizácii hodnoty 5,4% až 7,3%. Výsledky experimentu teda dokazujú, že všetky skúmané kompozitné pelety spĺňajú podmienku relatívnej vlhkosti do 10% udávanú normou ISO 17225.



Obr. 7 Vlhkosť peletovaných zmesí tesne pred vstupom do lisovacej komory a vlhkosť kompozitných peliet po stabilizácii (48 hod.)

4 Záver

Experimentálny výskum preukázal, že kakaové šupky (čisté aj s prímesou smrekových pilín) je možné efektívne upraviť do formy palivových peliet s vyhovujúcimi fyzikálno-mechanickými vlastnosťami. Výsledky realizovaných experimentov zhrnuté v tabuľke 3 jednoznačne preukázali, že zvyšovaním hmotnostného podielu smrekových pilín pridávaných do kompozitných peliet, ktorého nosnou matricou sú kakaové šupky, sa zvyšujú aj jednotlivé kvalitatívne ukazovatele tohto biopaliva. Takéto kompozitné palivo dosahuje uplatniteľnosť a konkurencieschopnosť pre energetické využitie potenciálu kakaových šupiek.

Veľmi dôležité je tiež navrhnúť optimálne materiálové zloženie suroviny pre produkciu konkurencieschopného kompozitného paliva s vyhovujúcimi fyzikálno-mechanickými vlastnosťami s ohľadom na minimalizáciu vstupných nákladov. Z nameraných hodnôt je možné konštatovať, že pelety zo všetkých zmesí spĺňajú limity skúmaných kvalitatívnych parametrov, okrem mechanickej odolnosti. Výskum preukázal, že z pohľadu dosahovania požadovaného limitu min. 600 $kg.m^{-3}$ sypnej hmotnosti peliet, ako aj hustoty a vlhkosti peliet, nemá zvyšovanie podielu drevnej zložky v kompozitnom palive význam. Z nameraných výsledkov tvrdosti peliet pridávanie smrekových pilín má značný význam. Pelety z čistých kakaových šupiek dosahujú tvrdosť len 139 N a sú náchylné na lámanie a drobenie. Zvýšením drevného

podielu sa ich tvrdosť výrazne zvyšuje. Avšak z ekonomického pohľadu – minimalizácie podielu smrekovej piliny – nemá význam zvyšovať drevný podiel nad 20%, kedy tvrdosť dosahuje hodnotu 200 N, tzn nárast až o 44%. Z výsledkov meraní mechanickej odolnosti kompozitných peliet vyplýva, že pridávaním drevnej zložky sa významne zvyšuje mechanická odolnosť peliet oproti peletám z čistých kakaových šupiek, čím sa redukuje podiel prachových častíc, a tým sa dosahuje uplatniteľnosť a energetické využitie potenciálu kakaových šupiek ako odpadovej suroviny. Podľa normy ISO 17225 pre kategóriu B dosahujú požadovaný limit mechanickej odolnosti kompozitné pelety už s hmotnostným podielom 30% smrekových pilín. Limitnú hodnotu pre kategóriu peliet A1 a A2 dosahujú kompozitné pelety s hmotnostným podielom 40% smrekových pilín. Vzhľadom na fakt, že sa jedná o kompozitné pelety a berúc do úvahy ekonomický faktor minimalizácie drevného podielu, je možné vyhodnotiť, že pre energetické využitie kakaových šupiek vo forme palivových peliet je postačujúci hmotnostný podiel smrekových pilín na úrovni 20%, kedy mechanická odolnosť dosahuje hodnotu až 95,76%.

Na základe dosiahnutých výskumných výsledkov možno konštatovať, že z pohľadu fyzikálno-mechanických ukazovateľov kvality peliet a minimalizácie podielu smrekovej piliny v kompozitných peletách je ich optimálny hmotnostný pomer 80% kakaových šupiek a 20% smrekovej piliny. Avšak pre definitívne zhodnotenie optimalizácie zloženia je potrebná realizácia nasledujúceho výskumu termicko-chemických parametrov tohto biopaliva.

Tabuľka 3 Ukazovatele kvality tuhých kompozitných biopalív na báze kakaových šupiek

Pomer kakaové šupky / smrekové piliny	Vlhkosť peliet (%)	Hustota peliet ($kg.dm^{-3}$)	Sypná hmotnosť ($kg.m^{-3}$)	Mechanická odolnosť (%)	Tvrdosť peliet (N)
100/0	5,36	1,280	687	84,04	139
90/10	6,29	1,286	676	92,65	147
80/20	6,73	1,298	671	95,76	200
70/30	7,29	1,308	668	96,71	200
60/40	7,24	1,306	670	97,64	212

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol za podpory projektu APVV-19-0607 “Optimalizované progresívne tvary a netradičné kompozitné suroviny ušľachtilých biopalív” financovaného Agentúrou pre vedu a výskum.

Použitá literatúra

[1] Matúš, M., Križan, P. *Hodnotenie kvality tuhých biopalív v európskom priestore.* In *Energie z biomasy XII : Sborník příspěvků ze semináře.* Brno, 23.-24.11. 2011. Brno : Vysoké učení technické v Brně - Fakulta strojního inženýrství, 2011, s.85-92.

[2] Donghui, L., Lope, G., Tabil. *Exprimental trials to make wheat straw pellets with wood residue and binders.* In *Biomass Bioenergy*. 2014, pages 287-296.

[3] Matúš, M., Križan, P., Beniak, J., Šooš, Ľ. Investigation of Wood Sawdust Effect on Production and Final Quality of Composite Pellets Based on Sunflower Husks. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 501, no.1 (2019).
[4] Matúš, M., Križan, P., Šooš, Ľ., Beniak, J. The effect of papermaking sludge as an additive to biomass pellets on the final quality of the fuel. In *Fuel*, 2018; 219:196 – 204.
[5] Forero-Nuñez, C. A., Jochum, J., Sierra, F. E. Effect of particle size and addition of cocoa pod husk on the properties of sawdust and coal pellets. In *Ingeniería e Investigación*, 2015, *35*(1), 17-23. DOI: http://dx.doi.org/10.15446/ing.investig.v35n1.46157
[6] Mansur, D., Tago, T., Masuda, T., Abimanyu, H. Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals. In *Biomass and Bioenergy*, 2014; 66:275-285.
[7] Agyeman, K.O.G., Oldham, J.H. Utilization of cocoa by-products as an alternative source of energy. In *Biomass*, Volume 10, Issue 4, 1986, Pages 311-318. https://doi.org/10.1016/0144-4565(86)90004-1
[8] Syamsiro, M., Saptoadi, H., Tambunan, B.H., Pambudi, N.A. A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. *Energy for Sustainable Development*, Volume 16, Issue 1, 2012, Pages 74-77. https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.10.005
[9] Titiloye, J. O., Bakar, M. S. A., Odetoye, T. E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. In *Industrial Crops and Products*, Volume 47, 2013, Pages 199-203. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.03.011
[9] Acosta, N., Vrieze, J. D., Sandoval, V., Sinche, D., Wierinck, I., Rabaey, K. Cocoa residues as viable biomass for renewable energy production through anaerobic digestion. In *Bioresource Technology*, Volume 265, 2018, Pages 568-572 https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.100