



Universidad  
de La Laguna

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA

**“APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS  
AGRÍCOLAS E INDUSTRIALES PARA LA  
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES”**

**Trabajo de fin de Grado**

Grado en Ingeniería Química Industrial

**Curso 2016/2017**

**Autor:**

Miguel Ángel Jiménez González

**Tutores:**

M<sup>a</sup> Teresa García Rodríguez

Karina Rodríguez Espinoza



## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecer en primer lugar a mis tutores M<sup>a</sup> Teresa García Rodríguez y Karina Rodríguez Espinoza por su tiempo y dedicación empleados para ayudarme en la realización de este trabajo.

En segundo lugar, agradecer a Douglas J. Escalante Ayala por la ayuda proporcionada en la realización de este trabajo, así como a Andrea Brito Alayón por su facilitarme su ayuda y consejos en todo momento.

Por último, agradecer a mis padres por haberme facilitado los medios necesarios para la realización de este Grado, así como su apoyo en todo este tiempo. Agradecer especialmente a mi hermana por haberme apoyado en todo momento.



## ÍNDICE

1. RESUMEN .....	1
2. INTRODUCCIÓN .....	5
2.1. Situación energética de los combustibles .....	8
2.1.1. Combustibles fósiles .....	8
2.1.1.1. Clasificación de los combustibles fósiles.....	8
2.1.1.2. Recursos fósiles en términos de años de producción.....	9
2.1.1.3. Localización de los recursos .....	11
2.2. Los residuos como fuente de energía.....	11
2.3. Tipos de residuos .....	13
2.4. Biomasa.....	14
2.5. Biomasa lignocelulósica .....	16
2.5.1. Estructura y composición de materiales lignocelulósicos .....	17
2.5.1.1. Celulosa .....	18
2.5.1.2. Hemicelulosa .....	18
2.5.1.3. Lignina .....	19
2.6. Transformación de la biomasa en energía .....	20
2.6.1. Procesos de extracción .....	20
2.6.2. Procesos termoquímicos .....	21
2.6.3. Procesos bioquímicos .....	21
2.6.3.1. Fermentación alcohólica .....	22
2.6.3.2. Digestión anaerobia .....	31
2.6.3.3. Procesos industriales y a escala piloto para el tratamiento de biomasa.....	36
3. OBJETIVOS .....	43
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	47

4.1.	Productos químicos .....	49
4.2.	Materia prima.....	49
4.2.1.	Bagazo de Cerveza.....	50
4.2.2.	Poda de viña. Sarmiento .....	50
4.2.3.	Cáscara de Jatropha Curcas.....	51
4.2.4.	Torta de Tártago.....	51
4.3.	Separación de holocelulosa a partir de residuos lignocelulósicos.....	52
4.3.1.	Análisis termogravimétrico .....	52
4.3.2.	Separación Química de los componentes .....	52
4.3.2.1.	Pretratamiento .....	53
4.3.2.2.	Eliminación de sólidos extraíbles.....	54
4.3.2.3.	Obtención de holocelulosa .....	57
4.3.2.4.	Análisis de la holocelulosa .....	60
4.3.2.5.	Determinación del contenido en cenizas en la holocelulosa .....	62
4.4.	Obtención de biogás a partir de residuos .....	63
4.4.1.	Montaje de los biodigestores.....	63
4.4.2.	Medida del volumen de biogás producido.....	66
4.4.3.	Análisis de la composición del biogás .....	67
4.4.4.	Caracterización del residuo .....	69
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	71
5.1.	Residuos generados en Canarias.....	73
5.1.1.	Poda de viña. Sarmiento .....	73
5.1.2.	Cáscara de Jatropha Curcas.....	74
5.1.3.	Torta de semilla de Tártago.....	75
5.1.4.	Bagazo de Cerveza.....	76
5.2.	Proceso de separación de la holocelulosa a partir de residuos agrícolas.....	77

5.2.1.	Composición de los residuos por análisis termogravimétrico.....	77
5.2.2.	Caracterización por Infrarrojo .....	79
5.2.3.	Separación de la holocelulosa .....	81
5.2.3.1.	Contenido en humedad.....	81
5.2.3.2.	Contenido en extraíbles .....	83
5.2.3.3.	Contenido en holocelulosa.....	84
5.2.3.4.	Contenido de ceniza en la holocelulosa.....	86
5.2.4.	Comparación de los resultados obtenidos .....	87
5.2.5.	Estimación de la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos.....	88
5.3.	Obtención de biogás a partir de residuos.....	89
5.3.1.	Estudio de los cambios de pH .....	90
5.3.2.	Influencia del Tipo de residuo en la Producción de biogás .....	91
5.3.3.	Influencia del tipo de residuo en la composición del biogás.....	98
5.3.4.	Determinación de sólidos totales, volátiles y fijos .....	99
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	103
7.	BIBLIOGRAFÍA .....	111
8.	ANEXOS .....	119
8.1.	Anexo A.....	121
8.2.	Anexo B.....	123





## **1. RESUMEN**



**Resumen**

Actualmente, se depende en gran medida de los combustibles fósiles para cubrir las necesidades energéticas. Esta gran dependencia está causando el agotamiento progresivo de este recurso, además de un alto grado de contaminación de la atmósfera debido al aumento de la concentración de gases como el CO<sub>2</sub>, los cuales a su vez incrementan los efectos del cambio climático. Bajo esta situación, la sociedad se ve obligada a buscar una fuente de recursos energéticos alternativos que puedan sustituir a los combustibles fósiles de una forma sostenible y respetuosa con el medio ambiente. Si estos recursos energéticos utilizados ayudan además a disminuir la cantidad de residuos que se generan, lo que a su vez es un grave problema medioambiental, se abordarían de forma conjunta los dos problemas, medio ambiental y energético.

Este trabajo de investigación se centra en un estudio preliminar para la posibilidad de obtención de biocombustibles a partir de diferentes residuos agrícolas e industriales con el objetivo de aprovechar los que anualmente se generan, o podrían generarse en gran cantidad en las Islas Canarias.

Para ello, se realizó una estimación de la cantidad de residuos generados en Canarias. Seguidamente, se aborda un estudio de la viabilidad de los residuos de poda de viñedo (sarmiento) y cáscara del fruto de la *Jatropha Curcas* para la producción de bioetanol mediante la separación de la holocelulosa que contienen, que se encontró que está en el rango del 45-48% del residuo seco.

Se aborda además la obtención y caracterización de biogás a partir de tortas de semillas de tártago ya extraídas y bagazo de cerveza, encontrando que presentan una buena producción de gas que solo contiene CO<sub>2</sub>.

**Abstract**

Currently, there is a strong dependence on fossil fuels to meet the energy needs. This large dependence is causing the progressive depletion of this resource, in addition to a high degree

of pollution of the atmosphere due to the increase in the concentration of gasses like CO<sub>2</sub>, which in turn increase the effects of climate change.

Under this situation, society is forced to seek a source of alternative energy resources that can replace fossil fuels in a sustainable and environmentally friendly way. If these energy resources used also help to reduce the amount of waste generated, which in turn is a serious environmental problem, the two environmental and energy problems will be tackled together.

This research work is focused on a preliminary study for the possibility of obtaining biofuels from different agricultural and industrial residues in order to take advantage of those that are or could be generated annually in large quantity in the Canary Islands.

Next, a study of the viability of vineyard pruning residues (vine shoot) and fruit peel of the *Jatropha Curcas* for the production of bioethanol by the separation of the holocellulose contained was made, the latter was found to be in the range of 45-48% of the dry residue.

It also deals with the production and characterization of biogas from cakes of castor seeds already extracted and bagasse of beer, finding that they have a good production of gas containing only CO<sub>2</sub>.

## **2. INTRODUCCIÓN**



A principios del siglo XX la mayoría de las fuentes de energía y productos industriales provenían de biomasa. Por ejemplo, Henry Ford usaba etanol en su motor original y el motor de Rudolph Diesel funcionaba con aceite de maní. Solo a partir de 1920 el petróleo se convirtió en el combustible dominante en los sectores del transporte e industrial. Por más de ocho décadas nuestras economías se han apoyado en el petróleo como una fuente de energía económica y confiable. Sin embargo, la dependencia en la energía fósil se está convirtiendo en un factor limitante para muchas economías emergentes y desarrolladas.

Hoy en día el mundo depende de los combustibles de origen fósil para cubrir más del 80% de sus necesidades energéticas. Estamos afrontando amenazas y retos sin precedentes en materia de producción y suministro de energía, el incremento en los precios de productos alimenticios y en ocasiones a las fuentes de energía fósiles, los cuales están asociados con la dependencia de nuestras economías en estas fuentes de energía, y a la variabilidad del precio del petróleo a nivel global. Una amenaza importante con consecuencias ambientales y sociales es el cambio climático, relacionado con el incremento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera y a la disminución de la calidad del aire debido a sustancias contaminantes también concentradas en ella. Globalmente hablando, la alta concentración de CO<sub>2</sub> es causada mayoritariamente por la quema de combustibles fósiles, y en una menor medida por el cambio de actividades en el uso de la tierra. Sin embargo, las sociedades humanas pueden usar los conocimientos adquiridos, experiencia e innovación para crear nuevas tecnologías que aseguren una mejor calidad de vida para las generaciones presentes y futuras (Monreal, M., 2008).

El agotamiento progresivo de las reservas de combustibles fósiles, la incertidumbre de sus precios, así como el deterioro del medio ambiente, han hecho replantearse seriamente a la humanidad el problema energético y buscar soluciones a la crisis producida por estas causas. Por este motivo, en la actualidad existe una tendencia general a tratar de utilizar las fuentes alternativas de energía y dentro de éstas las denominadas renovables, que en teoría constituyen reservas inagotables, aunque la intensidad que pueden suministrar sea limitada (Jarabo, F., 1999).

Dentro de este contexto, la agricultura moderna puede jugar un papel primordial en la construcción de sociedades sostenibles, mediante la producción de alimentos y la producción y utilización de biomasa no alimenticia para la generación de energía, combustible y bioproductos, reduciendo así nuestra dependencia en los combustibles fósiles (Monreal, M., 2008).

## **2.1. Situación energética de los combustibles**

El mayor consumo de energía primaria y final en el mundo es debido a combustibles fósiles. En términos de energía primaria esto supone un 84 % del consumo total, a nivel mundial. Los biocombustibles a nivel mundial suponen más de un 9 % de la energía final.

Las reservas de los combustibles fósiles son cada día menores, debido al alto consumo que hacemos de ellos. La civilización actual para algunos es la civilización del coche, es decir, del vehículo equipado con un motor térmico que consume gasolina o gasoil, ambos derivados del petróleo. Sin embargo, según la estadística del German Mineral Resources Agency, DERA, la energía fósil en forma de carbón, petróleo y gas natural disponible en la Tierra y explotable con la tecnología actual es de 619,394 EJ (Exjulios, unidad de energía equivalente a  $10^{18}$  Julios), es decir, unas mil trescientas veces la producción de energía fósil de 2010, aproximadamente 470 EJ (Urban, N., Muñoz, C., 2014).

### **2.1.1. Combustibles fósiles**

#### **2.1.1.1. Clasificación de los combustibles fósiles**

El total de los recursos inicialmente existentes en nuestro planeta incluye: la producción acumulada (producción total desde el inicio de las operaciones), los recursos recuperables restantes y una cantidad desconocida de otros recursos. A su vez, los recursos recuperables restantes se componen de reservas probadas, crecimiento de las reservas y otros recursos recuperables. Las reservas probadas son volúmenes descubiertos que pueden ser explotados con las tecnologías existentes, con una probabilidad de éxito del 90%. Los otros recursos recuperables son recursos aún no encontrados o por descubrir, pero que se cree que pueden ser producidos con la tecnología actual. En la figura 2.1 se muestra una clasificación de los recursos fósiles.



Figura 2.1: Clasificación de los recursos fósiles

Si se suma toda la energía equivalente contenida en el carbón, gas natural y en el petróleo, sólo el 6% proviene de reservas. El resto de la energía está contenida en los otros recursos recuperables restantes. La mayor parte de la energía fósil se encuentra en la forma de carbón, que representa el 80% de los recursos recuperables restantes y el 57% de las reservas. El gas natural por su parte, concentra el 16% de los recursos recuperables restantes y el 19% de las reservas. Por último, el petróleo representa sólo el 4% de los recursos recuperables restantes y el 24% de las reservas, como se observa en la figura 2.2 (Urban, N., Muñoz, C., 2014).

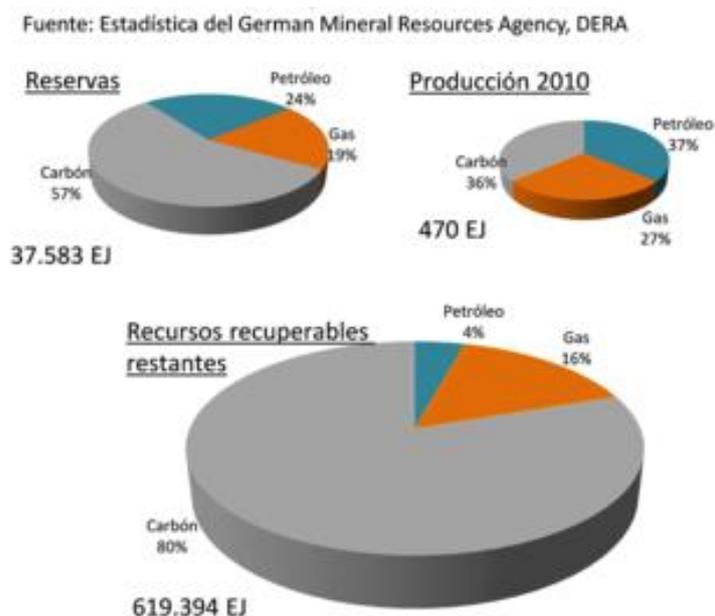


Figura 2.2: Reservas, recursos recuperables restantes y producción en 2010

### 2.1.1.2. Recursos fósiles en términos de años de producción

Los recursos suelen medirse por el número de veces que se podría producir la producción de un año base, normalmente ignorando futuros aumentos de la producción. Según las

estadísticas del German Mineral Resources Agency, tomando como base la producción del año 2010, las reservas de los diferentes combustibles fósiles serían:

- Carbón:
  - Reservas: 129 años.
  - Otros recursos recuperables: 2.898 años.
  - Total: 3.027 años.
- Gas:
  - Reservas: 59 años.
  - Otros recursos recuperables: 719 años.
  - Total: 778 años.
- Petróleo:
  - Reservas: 55 años.
  - Otros recursos recuperables: 104 años.
  - Total: 159 años.

En la figura 2.3 se muestra una representación de la duración en años de las reservas y otros recursos.

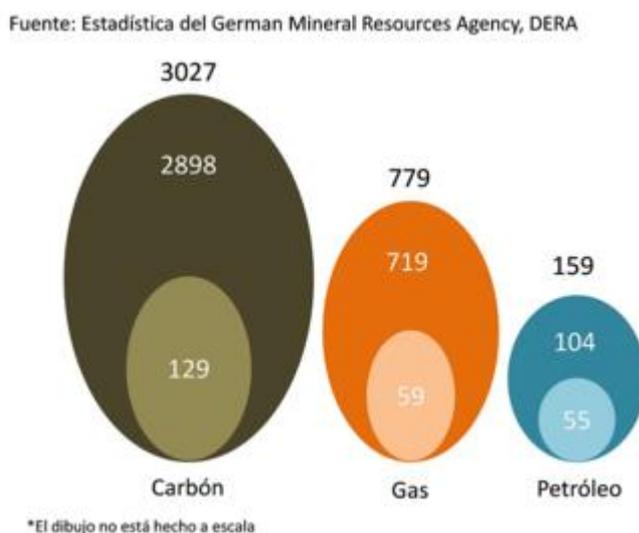


Figura 2.3: Duración en años de las reservas y otros recursos recuperables

Si se corrigen los cálculos incluyendo el aumento proyectado de la producción, las reservas de carbón alcanzarían para 106 años de producción, las de gas natural para 36 y las de petróleo para 34 años (Urban, N., Muñoz, C., 2014).

### **2.1.1.3. Localización de los recursos**

El 48% de las reservas de petróleo se encuentran en el Medio Oriente y el 70% en los países de la OPEP (Organización de Países Exportadores de Petróleo). Por otra parte, los países con mayores reservas son: Venezuela (18%), Arabia Saudita (16%), y Canadá (10%). Norteamérica destaca por poseer el 37% en otros recursos recuperables, mientras que Latinoamérica posee el 25% en otros recursos recuperables.

El gas se distribuye de forma similar al petróleo. La mayoría de las reservas se encuentran en el Medio Oriente (40%) y en los países de la ex Unión Soviética (33%). En cuanto a los otros recursos recuperables, los países de la ex Unión Soviética poseen el 30%, Norteamérica el 21%, Australia y Asia-Pacífico el 17% y Latino América sólo el 9% (principalmente en Venezuela, Brasil y Argentina).

El carbón se encuentra más distribuido. El 40% de las reservas está en Australia y Asia-Pacífico (principalmente en China y Australia), el 29% en Norteamérica y el 21% en Rusia. En cuanto a otros recursos recuperables, Norteamérica posee el 39%, Asia-Pacífico el 38% y los países de la ex Unión Soviética el 19% del total.

En términos generales, las regiones de Norteamérica, Medio-Oriente y los países de la ex Unión Soviética concentran el 61% de las reservas y el 58% de otros recursos recuperables.

Con todo lo expuesto en este apartado, se puede concluir que la principal variable no es la disponibilidad, sino el costo de extraerlos. La mayor cantidad de energía fósil está en la forma de carbón, que se encuentra distribuido en Asia-Pacífico, Norte América y Rusia. Las reservas de petróleo y de gas natural están concentradas principalmente en los países de la OPEP y en Rusia. Además, la principal amenaza que deberá enfrentar la industria de la energía fósil principalmente el carbón, es cuán agresivas serán las políticas de cambio climático que finalmente se decidan adoptar (Urban, N., Muñoz, C., 2014).

## **2.2. Los residuos como fuente de energía**

En la actualidad, y con el desarrollo de las civilizaciones industrial y post-industrial, los residuos aparecen cada vez con mayor pujanza en la vida diaria del ser humano. Así, a medida que la sociedad avanza y obtiene mayores objetivos de producción y renta, los residuos pueden llegar a constituir y, de hecho, ya sucede, un problema creciente por su magnitud y sus consecuencias. Por todo ello, la lucha contra la contaminación, la protección del entorno físico

y la defensa del medio ambiente se están convirtiendo en aspectos fundamentales a tener en cuenta en la política de los países que pretenden el progreso y el bienestar de sus habitantes.

Es de sobra conocido el hecho de que se producen diariamente grandes cantidades de desperdicios, tanto en las ciudades como en las zonas rurales. Teniendo en cuenta que la mayor parte de estos residuos son de carácter orgánico, es decir, constituyen la denominada biomasa residual, se puede llegar a comprender el hecho de que las grandes cantidades de residuos que no se aprovechan y contaminan el medio ambiente puedan constituir un enorme potencial para la producción de energía. La biomasa residual ofrece, pues, unas perspectivas muy amplias de aprovechamiento, ya que se produce de forma continua y creciente como consecuencia de la actividad humana y su eliminación está constituyendo un importante problema.

El tratamiento de los residuos, en general, es una actividad costosa y tanto las instituciones públicas como las empresas privadas no han llevado a cabo esta labor con eficacia, bien por falta de una legislación adecuada o por carencia de medios económicos.

Por otro lado, el tratamiento de residuos por procedimientos convencionales (incineración) requiere normalmente elevados consumos de energía y esta característica agrava las circunstancias, teniendo en cuenta la incidencia de las crisis energética y económica sobre la estructura social actual.

A pesar de todo ello, un estudio detenido del posible aprovechamiento de los residuos con fines energéticos en los lugares en que se producen, arroja bastantes ventajas, algunas de las cuales son:

- Los residuos forman parte de un tipo de biomasa que ya existe (no hay que producirla) y cuya eliminación es un problema grave y de solución costosa.
- En muchos casos, la biomasa residual está concentrada en lugares determinados por lo que, si se utiliza cerca del sitio de acumulación genera unos costes de transporte muy reducidos.
- La utilización de los residuos para producir energía presenta como sistema de eliminación unas ventajas de carácter ambiental, como son una considerable reducción de su volumen, eliminación de plagas, incendios forestales y olores, mejora del paisaje y reducción de la contaminación del aire, agua y suelo.

- Algunos métodos de aprovechamiento de la biomasa residual presentan la ventaja adicional de generar productos ricos en nutrientes y, por tanto, susceptibles de ser utilizables como fertilizantes para fines agrícolas, lo que supone un ahorro de consumo de energía, materias primas y divisas.

Todo esto hace que el tratamiento de la biomasa residual no sólo sea necesario, sino que podría convertirse en una actividad de un gran interés económico y, fundamentalmente, social, debido a los beneficios que generaría su aprovechamiento (Jarabo, F., 1999).

No obstante, no todos los residuos pueden ser aprovechados con fines biotecnológicos. Al paso de los años, se han definido criterios de selección para que dichos residuos puedan ser utilizados con estos fines. Algunos de ellos son (Saval, S., 2012):

- El componente principal del residuo se debe poder utilizar como sustrato para la producción fermentativa de insumos de procesos industriales, o bien, el material debe poder someterse a extracciones para recuperar alguno de sus componentes que tenga un mercado demandante.
- El residuo debe estar disponible localmente y en las cantidades necesarias para asegurar la fabricación de un producto de interés.
- No tener otras aplicaciones o usos que compitan con el proceso que se pretende promover.
- No requerir pretratamiento, y en caso de requerirlo, que éste sea sencillo y económico.
- El residuo debe estar disponible de tal forma que permita planificar el proceso para el cual se va a utilizar.
- Ser estable, es decir, que no se descomponga fácilmente bajo las condiciones ambientales del sitio donde se genera.

### 2.3. Tipos de residuos

Los residuos aptos para biomasa pueden ser agrupados según el sector del que provengan.

Los residuos procedentes del **sector primario** se clasifican en:

- **Residuos forestales** que pueden proceder de trabajos silvícolas y/o de las industrias forestales de primera y/o segunda transformación.

- **Residuos agrícolas** que proceden de trabajos agrícolas y/o de industrias agroalimentarias. Se refieren a la planta o a la porción de ella cultivada que es preciso separar para obtener el fruto o para facilitar el cultivo propio o posterior.
- **Residuos de explotaciones ganaderas.**

Los residuos procedentes del **sector secundario** o industrial se originan en las industrias de transformación de actividades primarias.

Finalmente, los residuos que proceden del **sector terciario** o de consumo son principalmente biomasa incluida en los residuos sólidos urbanos.

De los citados anteriormente, tienen especial importancia los residuos agrícolas. Una gran cantidad de los residuos agrícolas quedan en el suelo en forma de raíces, hojas o frutos no aprovechables y no son utilizables como fuente energética. Otra parte de los residuos la integran los tallos, y en general, las partes aéreas de las plantas que es preciso separar para facilitar la recolección o las labores agrícolas.

Por último, existe una gran cantidad de residuos con potencial interés industrial y energético, que localmente pueden tener alguna utilidad, pero cuya eliminación constituye un problema en las labores de explotación agrícola. Esta última categoría de residuos se produce principalmente de:

- Cereales que contienen grano, originando pajas.
- Frutales y viñedos, cuya poda anual es una fuente considerable de material combustible.
- Algunos cultivos industriales, como los textiles y oleaginosas, que producen como residuo los tallos.

Los residuos de poda, que representan cerca de un 30 % del total agrícola, poseen un elevado poder calorífico, están presentes en la mayoría de las zonas agrícolas del país y su recogida, después de las labores de poda, puede mecanizarse con facilidad (Jarabo, F., 1999).

#### **2.4. Biomasa**

Cuando se piensa en las energías alternativas para sustituir a los combustibles de origen fósil, generalmente lo primero que se tiene en cuenta es la posibilidad de utilizar la energía solar,

ya que la cantidad total de energía que recibe la Tierra procedente del Sol supera en más de 10.000 veces la demanda energética total de la humanidad.

Si bien esta cantidad de energía solar es considerable, si se tienen en cuenta la superficie total de la Tierra, se observa que su dispersión es muy alta, con lo que el principal problema a resolver, si se quiere utilizar la energía solar, es establecer sistemas que la concentren y la transformen en otro tipo que sea de fácil utilización.

Hasta ahora la mayoría de los sistemas desarrollados por los seres humanos con este fin, si bien han representado un notable esfuerzo investigador, adolecen de unas perspectivas económicamente rentables para aprovechar la energía solar en forma masiva. Precisamente por esto se está intentando volver al modelo básico ya citado de captación y acumulación de energía solar, seleccionado por la Naturaleza a lo largo de un proceso de evolución de más de 3.000 millones de años, manteniendo la vida en la Tierra hasta nuestros días: la fijación de la energía solar por las plantas verdes.

Esta forma de energía es la única fuente renovable que se almacena automáticamente, lo que la distingue de la energía solar directa, la eólica u otras que han de concentrarse y almacenarse artificialmente. Así pues, la materia orgánica constituye energía solar almacenada. Esta energía se denomina energía de la biomasa (Jarabo, F., 1999).

Según la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) la biomasa se define como el conjunto de plantas terrestres y acuáticas, junto con sus derivados, subproductos y residuos producidos en su transformación. El término biomasa comprende pues, a las materias hidrocarbonadas, no fósiles, en las que, mediante el proceso básico de la fotosíntesis, se ha producido la reducción y fijación del CO<sub>2</sub> (Camps, M., Marcos, F., 2002).

El término biomasa incluye a cualquier tipo de materia orgánica que haya tenido su origen inmediato como consecuencia de un proceso biológico ya sea de tipo animal o vegetal. Quedan fuera del concepto de biomasa los combustibles fósiles y los productos orgánicos derivados de ellos, ya que su origen, aunque de tipo biológico, ocurrió en épocas remotas (Fernández, J, 1995).

La energía de la biomasa es una energía que cumple las siguientes características (Camps, M., Marcos, F., 2002):

1. Es una energía autóctona, lo cual conlleva su no dependencia de otros países, por lo menos en su fase de obtención.
2. Es una energía renovable, pues se obtiene del Sol.

La biomasa que se produce anualmente en los diferentes ecosistemas de la biosfera tiene un contenido energético total equivalente a unos 68.080 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), lo que supera con creces el consumo energético anual de la humanidad, estimado en 1Mtep en 2009 según la Agencia Internacional de Energía. Del total de la superficie terrestre de la Biosfera, los ecosistemas agrarios ocupan el 11% con una producción de biomasa cuyo contenido energético se estima en unos 3.640 millones de toneladas equivalentes de petróleo (tep). El resto está constituido por la biomasa natural que se produce en los bosques, prados, estepas, desiertos y aguas continentales o marinas. Una porción de esta biomasa natural (leña principalmente) cubre en la actualidad una gran parte de las necesidades energéticas de los países en vías de desarrollo (cerca del 40%) siendo la base energética de unos 2.250 millones de personas, según estimaciones del Banco Mundial (Fernández, J, 1995).

Los combustibles originados a partir de la biomasa presentan la mayor parte de las características favorables de los combustibles fósiles (Jarabo, F., 1999):

- Alto contenido energético por unidad de volumen.
- Facilidad de transporte y almacenamiento.
- Buena combustión.
- Presenta escaso contenido en azufre.

Además, poseen ciertas ventajas ambientales:

- No forma escorias en su combustión.
- Bajo contenido en cenizas.
- Contribuyen a mejorar la calidad del ambiente y reducir el riesgo de enfermedades pulmonares.

## **2.5. Biomasa lignocelulósica**

En la actualidad, la biomasa lignocelulósica y en especial los subproductos agroindustriales han dejado de ser productos de desecho para convertirse en materia prima potencial para

diversos procesos tanto de tipo agrícola como industrial, siendo la producción de alcohol carburante uno de los más importantes. Se hace evidente, pues, la importancia de la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de bioetanol. La lignocelulosa es el bpolímero más abundante en la tierra. Se considera que la biomasa lignocelulósica comprende cerca del 50 % de la biomasa existente en el mundo y se estima que su producción anual se encuentra entre 10-50 mil millones de toneladas (Sánchez, O.J., Cardona, C.A., 2008).

### 2.5.1. Estructura y composición de materiales lignocelulósicos

La estructura y composición química de los materiales lignocelulósicos es el factor clave que afecta a la eficiencia de la producción de bioetanol durante los procesos de conversión (Balat, M., 2011). La composición típica de la biomasa lignocelulósica se puede definir con una proporción en peso del 48% C, 6% H y 45% O, siendo la materia inorgánica el componente minoritario, aunque dicha composición es variable dependiendo de la procedencia y de los factores medioambientales (Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, S., 2004). En la figura 2.4 se muestra la estructura de la materia lignocelulósica.

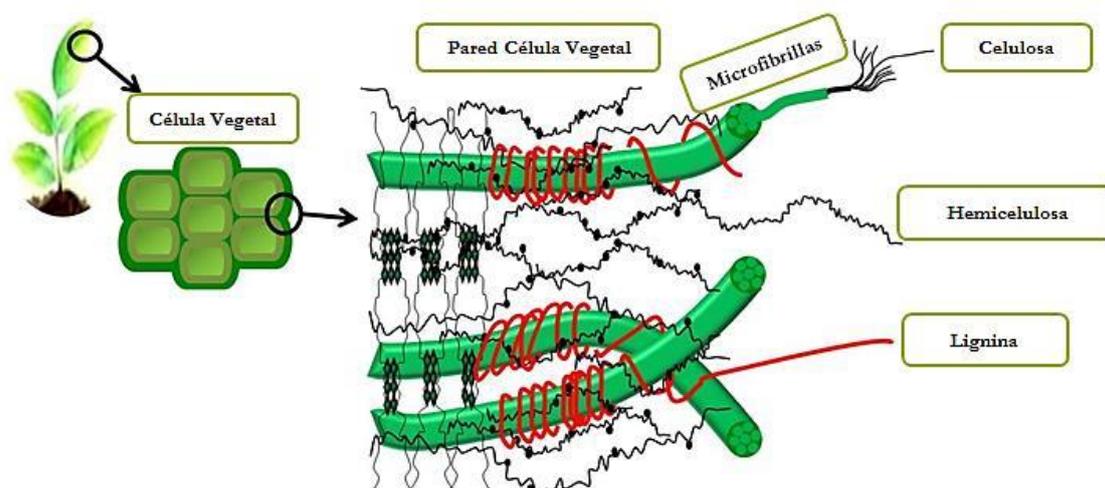


Figura 2.4: Estructura de la materia lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica consiste en una estructura rígida compuesta por una matriz polimérica cuyos principales constituyentes son: celulosa, hemicelulosa y lignina (Balat, M., 2011). Es una estructura compleja, ya que la celulosa y hemicelulosa se encuentran fuertemente ligadas a la lignina, compuesto que restringe de forma severa la accesibilidad enzimática y microbiana (Pu, Y. et al., 2013).

### 2.5.1.1. Celulosa

La celulosa es la molécula más abundante en la tierra ya que es el polímero mayoritario de las paredes celulares de las plantas. Es un homopolímero formado por subunidades de D-glucosa, unidas por  $\beta$ -1,4 glucosídicos, que se estructuran en largas cadenas lineales, llamadas microfibrillas, unidas por puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo intra e intermoleculares y fuerzas de Van der Waals intramoleculares (Cuervo et al., 2009). Es un polímero semicristalino, ya que presenta regiones cristalinas donde las microfibrillas tienen una estructura altamente ordenada y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática, tal y como se puede apreciar en la figura 2.5.

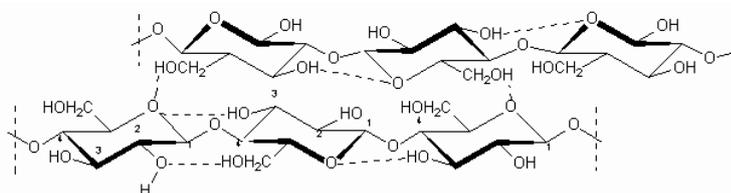


Figura 2.5: Estructura de la celulosa

### 2.5.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante de la tierra que forma las paredes celulares de las plantas. Es un heteropolímero formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-glucosa, D-manosa, D-galactosa), desoxihexosas (L-ramnosa, L-fucosa) y ácidos urónicos (D-glucurónico, D-galacturónico, 4-O-metilglucurónico). La cadena principal puede estar constituida por una sola unidad (homopolímero) o varias unidades (heteropolímero), que a su vez puede presentar varias ramificaciones.

Las unidades de las cadenas de hemicelulosa varían dependiendo del tipo de material lignocelulósico. En el caso de las maderas duras, el xilano es el polímero dominante altamente sustituido por grupos acetilados, siendo su composición similar en las plantas herbáceas, aunque con menor proporción de grupos acetilos. Por el contrario, en las maderas blandas el galactoglucomanano es la unidad más abundante (Dahlman, O., *et al.*, 2003; Fengel, D., Wegener, G., 1989).

La hemicelulosa sirve de conexión entre la lignina y las fibras de celulosa y da toda la rigidez a la red de celulosa, hemicelulosa y lignina. A continuación, se muestra la estructura de la hemicelulosa (figura 2.6).

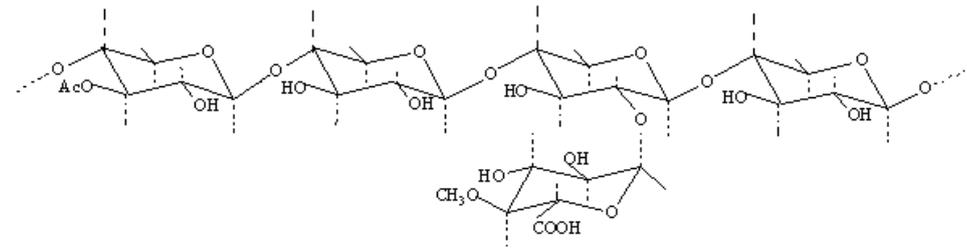


Figura 2.6: Estructura de la hemicelulosa

### 2.5.1.3. Lignina

La lignina, después de la celulosa y la hemicelulosa, es el tercer polímero más abundante de la tierra que forma los materiales lignocelulósicos (Buranov, A.U., Mazza, G., 2008). Se trata de un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado, formado por alcoholes aromáticos llamados alcoholes cinamílicos que actúan como precursores de la lignina y representan las unidades básicas de este polímero (Higuchi, T., 1990; Boerjan, W. et al. 2003).

La lignina, del mismo modo que la hemicelulosa, se solubiliza en agua a una temperatura de 180 °C bajo condiciones neutras (Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009).

La lignina actúa como material de soporte en la pared celular, ofrece rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales. En el proceso de producción de bioetanol, la presencia de este compuesto altamente resistente a la degradación química y biológica hace necesario un pretratamiento que solubilice o degrade este compuesto para que la estructura lignocelulósica sea accesible al ataque enzimático y microbiano. En la figura 2.7, se muestra la estructura de la lignina.

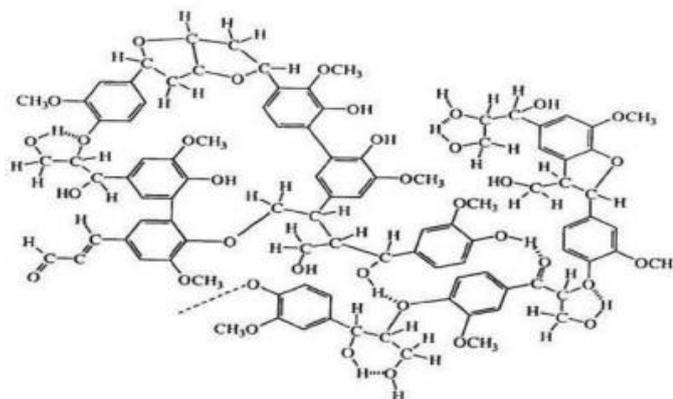


Figura 2.7: Estructura de la lignina

## **2.6. Transformación de la biomasa en energía**

En general, la baja densidad física y energética de gran parte de la biomasa, tal como se recupera de los residuos o se recolecta directamente del terreno, así como su contenido en humedad, muchas veces alto, determinan que en la mayoría de los casos no sea adecuada como tal para reemplazar a los combustibles fósiles. Se hace necesaria, pues, la transformación previa de la biomasa en combustibles de mayor densidad energética y física, contándose para ello con diversos procedimientos, que generan una gran variedad de productos.

La biomasa no se suele utilizar directamente como combustible, salvo en ciertas ocasiones. En la mayoría de los casos es más interesante transformarla en combustibles sólidos, líquidos o gaseosos cerca de los centros de producción, para evitar los costes del transporte.

Así, independientemente de que proceda de residuos o de cultivos energéticos, la biomasa es transformada en vectores de energía (calor, combustibles, electricidad) que conducen a la forma de energía útil requerida por un proceso determinado.

Existen tres tipos de procesos diferentes de transformar la biomasa en energía. Éstos son: extracción, procesos termoquímicos y procesos bioquímicos.

### **2.6.1. Procesos de extracción**

Existen numerosas especies vegetales que producen en su metabolismo hidrocarburos o compuestos muy hidrogenados, de elevado poder calorífico, que se pueden utilizar directamente como combustibles. Estos compuestos se pueden obtener mediante un proceso de extracción directa.

En general, las plantas cortadas se secan y se muelen hasta obtener un polvo fino, y se someten a extracción con acetona u otro disolvente similar. Extracciones posteriores con hexano y benceno permiten obtener un aceite negro con propiedades similares a los crudos, compuesto de hidrocarburos de unos treinta átomos de carbono, otros hidrocarburos y un residuo rico en proteínas e hidratos de carbono, que puede ser utilizado como materia prima para la producción de etanol por fermentación.

Según la especie vegetal a procesar, varía el tratamiento previo, los disolventes utilizados y las diferentes fracciones obtenidas al final de cada operación.

### **2.6.2. Procesos termoquímicos**

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía o combustible son aquéllos en que se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Esta tecnología se utiliza en los casos en que la biomasa, por su estado básicamente sólido y seco, permite para su transformación en energía, altas velocidades de reacción. En estos procesos se obtienen conversiones normalmente elevadas de la materia prima y además se pueden dirigir hacia los productos más convenientes.

En este aspecto, si el calentamiento de la biomasa se lleva a cabo con un exceso de aire (combustión), se obtiene como producto final calor, pudiéndose utilizar éste, bien para la producción de vapor que mueva una turbina (generación de electricidad) o bien directamente en otros procesos.

Si la combustión de la biomasa no es completa, el proceso se denomina gasificación. Este proceso se puede llevar a cabo con oxígeno, lo que permite obtener gas de síntesis, combustible de gran interés actual, por la posibilidad de su transformación en metanol.

El tercer grupo de procesos termoquímicos se puede englobar dentro de la denominación de pirolisis, o calentamiento de la biomasa en ausencia total de aire. Por esta vía se obtienen combustibles gaseosos, líquidos o sólidos, en función de la composición de la biomasa y de las condiciones de operación (Jarabo, F., 1999).

### **2.6.3. Procesos bioquímicos**

Los procesos bioquímicos de transformación de la biomasa en energía son aquéllos que se llevan a cabo mediante diversos tipos de microorganismos, ya sean contenidos en la biomasa original o añadidos durante el proceso. Estos microorganismos producen la degradación de las moléculas complejas constituyentes de la biomasa a compuestos más simples, de alta densidad energética.

Estos procedimientos se utilizan, fundamentalmente, para tratar biomasa natural o residual de alto contenido en humedad que, si fuese tratada por métodos termoquímicos, daría unos rendimientos energéticos especialmente desfavorables, debido al alto calor de vaporización del agua.

Aunque la biomasa puede ser sometida a diversos procesos bioquímicos, también denominados procesos de fermentación, para su transformación en una gran variedad de productos, los procesos de fermentación más corrientes para la obtención de energía son la fermentación alcohólica para producir etanol y la digestión anaerobia, para la producción de metano.

### **2.6.3.1. Fermentación alcohólica**

Las plantas almacenan la mayor parte de la energía solar que captan en forma de hidratos de carbono. Estos hidratos de carbono pueden presentarse de manera simple, en forma de azúcares, o en forma de polímeros: almidón o celulosa.

Cualquier producto que contenga azúcares fermentables o hidratos de carbono transformables en almidón o celulosa puede servir para obtener alcohol. Ahora bien, dependiendo del tipo de biomasa de partida, es necesario analizar con detalle el rendimiento de este proceso de conversión de la biomasa en alcohol combustible, para poder evaluar su viabilidad técnica y económica, ya que, cuando la materia prima es rica en almidón o celulosa, es necesario someterla previamente a ciertos procesos para transformarla en compuestos fermentables.

Se puede dividir el proceso global de obtención de etanol a partir de biomasa en las siguientes etapas (Jarabo, F., 1999):

- Pretratamiento de la materia prima
- Hidrólisis
- Fermentación alcohólica
- Separación y purificación del etanol

A continuación, se explicarán los principios de cada una de estas etapas.

#### **➤ Pretratamiento**

La celulosa y, eventualmente la hemicelulosa, son los objetivos de la hidrólisis enzimática. Sin embargo, la accesibilidad de las enzimas a estas fibras es limitada. Por esta razón, un pretratamiento de la biomasa debe preceder a la etapa de hidrólisis enzimática.

El pretratamiento es una etapa crucial en el proceso de obtención de bioetanol debido a la compleja estructura de la biomasa lignocelulósica. Existe una gran variedad de

pretratamientos cuya finalidad es mejorar la digestibilidad de los materiales lignocelulósicos. Las propiedades físico-químicas y el comportamiento de cada materia prima son diferentes por lo que es necesario aplicar el pretratamiento más adecuado dependiendo del tipo de biomasa (Karagöz, P. et al., 2012; Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009).

Para que un pretratamiento sea considerado como bueno y efectivo debe cumplir los siguientes objetivos (Alvira, P. et al., 2010; Sun, Y., Cheng, J., 2002; Lynd, L.R., 1996):

- Provocar la solubilización y/o redistribución de la lignina.
- Disociar el revestimiento que la lignina y la hemicelulosa forman alrededor de la celulosa con el fin de aumentar la accesibilidad de las enzimas.
- Alterar las características estructurales de la celulosa como la cristalinidad y el grado de polimerización.
- Ser efectivo para una variedad de materias primas.
- Asegurar la recuperación de los componentes de la biomasa lignocelulósica: celulosa, hemicelulosa y lignina.
- Evitar la formación de productos de degradación y compuestos potencialmente inhibitorios.
- Evitar la degradación de azúcares.
- Evitar la necesidad de pasos previos de preparación de la materia prima.
- Ser efectivo para grandes cargas de sólido.
- Tener un coste moderado, tanto en la inversión como en la operación.

En general el pretratamiento tiene como objetivo transformar la biomasa a utilizar cuando ésta es poco asequible a la fermentación (Jarabo, F., 1999). Está destinado a modificar las propiedades físicas y fisicoquímicas del material lignocelulósico, como pueden ser el grado de polimerización y el estado cristalino de la celulosa. Desde un punto de vista económico, es preferible que el pretratamiento conduzca a una hidrólisis total de la hemicelulosa, de forma que se puedan recuperar las pentosas y separarlas de la fracción celulósica. La hidrólisis de la hemicelulosa depende de las condiciones de operación: temperaturas elevadas aumentan la cinética de solubilización de la hemicelulosa y tiempos de reacción cortos limitan la degradación de azúcares y la producción de compuestos inhibidores (Saddler, J.N., et al., 1993).

Se han propuesto y desarrollado una gran variedad de tecnologías de pretratamiento de biomasa lignocelulósica que pueden ser clasificadas en cuatro grupos: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos (Sun, Y., Cheng, J., 2002).

### Pretratamientos físicos

En este tipo de pretratamiento, el material lignocelulósico es fragmentado, triturado y molido con el objetivo de reducir el grado de polimerización de la celulosa y la lignina, además de aumentar la superficie accesible para las enzimas, aumentando así la conversión de la celulosa. Los requerimientos energéticos de estos pretratamientos dependen del tamaño final de partícula que se quiera alcanzar y del tipo de biomasa. Suelen ser ineficaces y poco rentables (García, J. F. et al., 2010; Sánchez, O.J., Cardona, C.A., 2008; Cuervo, L., 2009).

### Pretratamientos físico-químicos

- *Pretratamiento por explosión con vapor.* Durante este proceso la biomasa es sometida a altas temperaturas (180-240 °C) por inyección de vapor a presión (1700-4500 kPa) durante un tiempo variable (desde 10 segundos a varios minutos). El pretratamiento finaliza con una descompresión brusca del sistema. A pesar de ser una técnica muy antigua, se presenta como un método atractivo, sobretodo utilizando un ácido como catalizador, ya que permite rendimientos en D-xilosa elevados (García, J. F. et al., 2010). La utilización de un catalizador ácido permite disminuir la temperatura del proceso (150-200 °C) y mejora la posterior hidrólisis enzimática (Pourquié, J., Glikmans, G., 1986). Se ha ensayado también el uso de dióxido de azufre el cual, como gas, penetra más fácil y más rápidamente en la matriz lignocelulósica (Sadler, J.N., et al., 1993) y permite trabajar a temperaturas algo más suaves pero debido a su toxicidad no se presenta como una alternativa (Weil, J., et al., 1994).
- *Hidrólisis a presión, tratamiento hidrotérmico o autohidrólisis.* Consiste en calentar el material lignocelulósico con agua bajo fuerte presión. El proceso permite la solubilización completa de la hemicelulosa y una solubilización significativa de la lignina (Van Walsun, G.P., et al., 1996). El término autohidrólisis ha sido adoptado por algunos autores (Tortosa, J.F., et al., 1995) para referirse al proceso de solubilización de la hemicelulosa en suspensión acuosa, a temperaturas entre 165 y 225 °C, que provoca la hidrólisis de los grupos acetilo contenidos en las cadenas hemicelulósicas.

Como consecuencia, se produce la autogeneración de un medio ácido suficiente para, solo o con efectos mecánicos, romper estas cadenas en fragmentos solubles.

### Pretratamientos químicos

- *Pretratamiento en medio alcalino.* Se trata de procesos desarrollados en su mayor parte en plantas piloto de la industria pastero-papelera. Suelen llevarse a cabo con NaOH al 8-12% (p/p), en el rango de 80 y 120 °C y durante 30-60 min (Pourquié, J., Vandecasteele, J.P.,1993). Como consecuencia de este pretratamiento, la lignina es solubilizada casi en su totalidad, así como una parte de la hemicelulosa. Presentan algunas desventajas como son las pérdidas inevitables de un 30 a un 35 % de la materia seca inicial (Pourquié, J., Vandecasteele, J.P.,1993). Por otra parte, los costes actuales de los reactivos químicos tales como la sosa les confieren una difícil viabilidad económica.
- *Pretratamiento con ácido diluido.* Estos pretratamientos se llevan a cabo con ácido sulfúrico diluido, en proporción del 1 al 3 % en relación a la biomasa lignocelulósica seca. El objetivo es aumentar la superficie de la celulosa accesible a las enzimas, gracias a la extracción de la fracción hemicelulósica. Sin embargo, tienen poco efecto sobre el grado de cristalinidad de la celulosa (Weil, J., et al., 1994). Estos procesos conducen a buenos rendimientos de hidrólisis de la hemicelulosa en sus monómeros constituyentes, lo cual mejora la digestibilidad enzimática de la celulosa.
- *Pretratamiento 'Afex'.* Este proceso consiste en el tratamiento de la biomasa lignocelulósica con amoníaco líquido bajo presión moderada seguido de una fuerte descompresión con objeto de evaporar el amoníaco y explosionar el sustrato. Se puede considerar una variante de la explosión a vapor, pero en condiciones de temperaturas (50-80 °C) y presión (1500 kPa) más suaves debido al uso del amoníaco, minimizando de esta forma la producción de compuestos inhibidores (Weil, J., et al., 1994).
- *Pretratamiento con dióxido de carbono.* Es una técnica idéntica a la anterior en la que se emplea dióxido de carbono en lugar de amoníaco (García, J. F. et al., 2010).
- *Ozonolisis.* Consiste en tratar la materia con ozono (el oxidante químico más potente después del flúor). En un principio, esta técnica se utilizó para eliminar la lignina de la biomasa lignocelulósica con el fin de facilitar su posterior degradación enzimática. La utilización del ozono presenta varias ventajas: no deja residuos constituidos por ácidos

o bases minerales, el ozono puede ser generado en la propia planta de ozonización evitando el problema del transporte y almacenamiento de productos químicos tóxicos y las reacciones de ozonización se suelen desarrollar a temperaturas y presiones ambientales.

Sin embargo, debido al elevado coste de producción del ozono y su inestabilidad intrínseca, que impide postergar excesivamente el periodo de uso tras su producción, no es una técnica empleada como pretratamiento (García, J. F. et al., 2010).

- *Proceso 'Organoslov'*. Esta técnica consiste en adicionar disolventes orgánicos (principalmente metanol o etanol) o una mezcla de alcoholes y ácidos durante el pretratamiento con el fin de disolver y extraer la lignina. (Mutjé, P., et al., 2006; Xu, F., et al., 2006). Al final de este proceso la lignina y la hemicelulosa son solubilizadas, quedando un residuo constituido fundamentalmente por celulosa. El disolvente orgánico es extraído por evaporación, y después reciclado. En general, este proceso permite obtener buenos rendimientos de recuperación de azúcares, pero tiene el inconveniente del coste del disolvente (García, J. F. et al., 2010).

### Pretratamientos biológicos

Se llevan a cabo con hongos basidiomicetos, bajo determinadas condiciones en las que se pueda degradar activamente la lignina. La lentitud de los procesos y la dificultad de controlar las condiciones de operación hacen que no se conozcan ensayos a una escala superior al nivel de laboratorio (García, J. F. et al., 2010).

### Extrusión

Esta técnica permite combinar la acción térmica, mecánica y química con una intensidad relativa variable (Ogier, J-C., et al., 1999). Ha sido empleada tanto para la extracción alcalina de la hemicelulosa (N'Dyayes, S., et al., 1996) en condiciones suaves de temperatura (25-70 °C), como para su hidrólisis ácida. A pesar de que bajo estas condiciones se solubiliza una parte considerable de la holocelulosa presente en el residuo (principalmente hemicelulosa), los rendimientos en azúcares son bajos. Sin embargo, en las condiciones de operación más extremas conduce a una importante solubilización de la lignina (superando el 40 % a 100 °C), lo que convierte a la extrusión en una técnica con un gran porvenir como pretratamiento de la hidrólisis enzimática (García, J.F., et al, 2010).

### ➤ **Hidrólisis**

La hidrólisis, o ruptura de las moléculas en medio acuoso, tiene como finalidad la transformación de los polímeros de glucosa (almidón y celulosa) en azúcares sencillos. Esta operación se efectúa, mediante fermentos o enzimas (hidrólisis enzimática), o mediante el uso de reactivos químicos (hidrólisis química).

La hidrólisis enzimática se lleva a cabo con la ayuda de enzimas obtenidas de microorganismos, dependiendo de las condiciones óptimas del proceso, de la naturaleza del organismo productor de enzimas, de los rendimientos del pretratamiento efectuado y del sustrato empleado. Si se trabaja con biomasa conteniendo celulosa, se utiliza en la hidrólisis enzimática fermentos obtenidos del *Trichoderma viride* o *Trichoderma reesei*, siendo también aplicable a este tipo de biomasa la hidrólisis química.

La hidrólisis enzimática es un método específico, realizado en condiciones relativamente suaves (50 °C), que permite rendimientos de hidrólisis superiores a los obtenidos vía química. Los inconvenientes de esta técnica son el elevado coste de las enzimas, la afinidad de éstas (o de los complejos enzimáticos) por la lignina o el complejo lignino-carbohidrato de la biomasa pretratada (Berlin, A., et al., 2006), y la eliminación de los azúcares hemicelulósicos en el pretratamiento que la precede (generalmente de tipo fisicoquímico).

La hidrólisis química de la celulosa se efectúa preferentemente con los ácidos clorhídrico y sulfúrico (hidrólisis ácida) o con una base fuerte (hidrólisis alcalina). Aunque en este caso la reacción es mucho más rápida que en la hidrólisis enzimática, las temperaturas de trabajo son muy superiores (mayor consumo de energía) y se producen problemas de corrosión.

En el caso de la hidrólisis ácida, ésta requiere elevadas temperaturas o altas concentraciones de ácido para hidrolizar total o parcialmente la fracción celulósica. Se puede trabajar con ácido diluido (1-5%) y altas temperaturas (180-240 °C), o con ácido concentrado (superior al 20%) y temperaturas inferiores a los 100 °C (Sánchez, P., 1990). Esto se traduce en notables costes de reactivos y en la formación de numerosos subproductos y compuestos inhibidores que convierten a los hidrolizados en disoluciones difícilmente fermentables. Además, en el caso de trabajar con ácido diluido, los rendimientos en azúcares son reducidos (50-65%). Si por el contrario se trabaja con ácido concentrado, presenta los graves inconvenientes de su peligrosidad, intensa corrosión en los equipos y la necesidad de restablecer la concentración,

tras la hidrólisis, para hacerla económicamente rentable (Silvers, M.V., Zacchi, G., 1995). Por ello esta técnica, al no ser competitiva, ha sido desplazada por la hidrólisis enzimática cuando el objetivo es aprovechar la celulosa de la biomasa lignocelulósica.

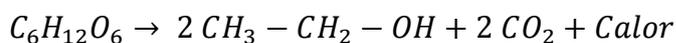
Sin embargo, una hidrólisis ácida de materiales lignocelulósicos realizada en condiciones suaves de temperatura (100-150 °C) y de ácido (del 1 al 8%) permite solubilizar selectivamente la hemicelulosa. La celulosa, al igual que la lignina, es poco atacada, permaneciendo en fase sólida debido a la dificultad que su estructura cristalina opone al acceso del agente hidrolizante en las cadenas poliméricas (Rahman, S.H.A., et al., 2007).

Desgraciadamente los aspectos económicos, tanto para la hidrólisis enzimática como para la hidrólisis química de la celulosa están lejos de conducir a resultados positivos. La hidrólisis enzimática es un proceso muy lento a causa de la difícil penetrabilidad de las enzimas específicas hasta la celulosa por la protección que ejerce la lignina. Por otra parte, la hidrólisis química no es específica y exige condiciones de proceso muy cuidadas, todo lo cual condiciona la economía del proceso.

#### ➤ **Fermentación alcohólica**

Una vez que la biomasa conteniendo hidratos de carbono se ha transformado en una solución azucarada se puede someter ésta a un proceso de fermentación con objeto de convertir los azúcares en etanol.

La fermentación alcohólica es el proceso de conversión de la glucosa en etanol, por la acción de microorganismos. Esta transformación se produce a través de una compleja secuencia de reacciones que puede expresarse, desde el punto de vista tecnológico por la siguiente ecuación:



Según esta reacción, de 100 kg de glucosa se obtienen 51,1 kg de etanol y 48,9 kg de dióxido de carbono. En la práctica, el rendimiento real en etanol es menor que el valor teórico, ya que aproximadamente un 5% de glucosa es utilizado por el microorganismo para producir nuevas células y otros productos de su metabolismo. Los microorganismos generalmente empleados son las levaduras, hongos unicelulares ampliamente distribuidos en la Naturaleza. En la acción de las levaduras influye una gran cantidad de factores, entre los que destaca la temperatura, el pH y la concentración de azúcares.

La velocidad óptima de fermentación se obtiene operando a temperaturas entre 27 y 32 °C, que hay que controlar, porque durante el proceso se genera calor, que podría destruir las levaduras. El pH de la masa en fermentación debe oscilar entre 4 y 5, siendo necesario su control, porque durante el proceso se produce un descenso del mismo, debido a la formación de ácidos.

Finalmente, la concentración de azúcar determina los siguientes factores: en primer lugar, concentraciones muy elevadas (superiores al 22 % en peso de azúcares) pueden inhibir el crecimiento celular en las fases iniciales; en segundo lugar, altas concentraciones de etanol (superiores al 12 – 14 % en peso) destruyen las levaduras antes de que se complete la fermentación (Jarabo, F., 1999).

La fermentación se lleva a cabo por la acción de enzimas, bien se encuentren éstas en las células (in vivo) o aisladas de las células que las produjeron (Camacho, F., et al., 1986). Para el primer tipo de fermentación, los microorganismos requieren un medio de cultivo adecuado, en el cual crecen, se reproducen, consumen los distintos sustratos del medio y producen, como consecuencia de su metabolismo, diversos productos de forma intracelular o extracelular.

Una vez realizada la inoculación en un biorreactor discontinuo, el número de células viables del microorganismo varía con el tiempo. El crecimiento comienza con una fase 'lag' o de latencia, en la cual el microorganismo adapta los sistemas enzimáticos para metabolizar el nuevo sustrato, pero sin desarrollarse. Posteriormente, tiene lugar un rápido crecimiento donde el número de células aumenta exponencialmente con el tiempo.

Naturalmente, en una fermentación discontinua el número de células no puede aumentar indefinidamente. Por tanto, a la fase de crecimiento exponencial le sigue una fase de desaceleración, en la que algún nutriente del medio de cultivo empieza a limitar el crecimiento (García, J., et al., 2010).

#### ➤ **Separación y purificación del etanol**

En la masa de fermentación, el etanol sólo se encuentra en una concentración máxima del 8 al 12 %. Esto obliga a una concentración de la disolución si se quiere obtener el etanol libre de agua. Industrialmente se emplea la rectificación (una forma de destilación) para separar el etanol de la masa fermentada. Esta operación se hace normalmente en dos etapas. En la

primera destilación, la fracción de cabeza contiene etanol al 50 – 60 % y otros productos, mientras que el fondo está compuesto por una solución de proteínas, azúcares y vitaminas, que puede utilizarse en la elaboración de piensos compuestos para animales.

La porción de cabeza obtenida en la primera destilación se rectifica en una segunda columna, eliminándose los compuestos carboxílicos (aldehídos) en la cabeza y los alcoholes pesados (amílico) en el fondo. Estos productos pueden purificarse para su comercialización o usarse como combustibles en la misma planta.

El efluente intermedio contiene una solución de etanol al 95 %, purea imposible de superar por destilación ya que se trata de una mezcla azeotrópica, es decir, de punto de ebullición constante. Este etanol es el que se encuentra comercializado en la actualidad (Jarabo, F., 1999).

### ➤ **Bioetanol**

Los productos más importantes que se obtienen tras una fermentación microbiana son etanol y xilitol. El bioetanol es un combustible líquido parecido a la gasolina que se obtiene como producto de la fermentación de materias vegetales ricas en azúcares o almidón o de biomasa lignocelulósica.

El etanol es un líquido transparente e incoloro, con un olor agradable característico. Debido a su bajo punto de congelación, ha sido empleado como fluido en termómetros para medir temperaturas inferiores al punto de congelación del mercurio (-40 °C), y como anticongelante en radiadores de automóviles.

El bioetanol de primera generación es producido por fermentación de productos azucarados (remolacha y caña de azúcar). También puede obtenerse a partir de granos de cereales (trigo, cebada y maíz), previa hidrólisis o transformación en azúcares fermentables del almidón contenido en ellos. El principal problema es que gran parte de estos cultivos energéticos se utilizan también en el sector alimentario. Por tanto, las investigaciones actuales se orientan en los denominados biocombustibles de segunda generación, obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos, tal y como es el residuo de la poda del olivo.

El bioetanol se utiliza en vehículos como sustitutivo de la gasolina, bien como único combustible o en mezclas que, por razones de miscibilidad entre ambos productos, no debe sobrepasar el 5 – 10 % en volumen de etanol en climas fríos y templados, pudiendo llegar

hasta un 20 % en zonas más cálidas. El empleo del bioetanol como único combustible debe realizarse en motores específicamente diseñados para este combustible. Sin embargo, el uso de mezclas no requiere cambios significativos en los vehículos, si bien en estos casos el etanol debe ser deshidratado, para evitar los efectos indeseables por el agua sobre la mezcla (García, J.F., et al., 2010).

### **2.6.3.2. Digestión anaerobia**

La fermentación es uno de los mecanismos de degradación de biomasa más frecuentes en la Naturaleza, por el que las moléculas orgánicas complejas son descompuestas en sus componentes energéticos individuales de forma espontánea por medio de microorganismos. Cuando la fermentación sucede en condiciones rigurosas de ausencia de oxígeno (medio anaerobio) y se prolonga el tiempo necesario, da lugar a una mezcla de productos gaseosos (principalmente metano y dióxido de carbono), conocida como biogás y a una suspensión acuosa de materiales sólidos, en la que se encuentran los componentes difíciles de degradar, junto con el nitrógeno, el fósforo y los elementos minerales inicialmente presentes en la biomasa. Este proceso es el que actualmente se suele denominar digestión anaerobia.

En principio, puede servir como materia prima para la digestión anaerobia todo tipo de biomasa, especialmente la de alto contenido en humedad. Sin embargo, la viabilidad del tratamiento de cada tipo de materia orgánica depende de una serie de factores relacionados con su composición, principalmente el contenido en sólidos volátiles de la biomasa (que son los potencialmente transformables en biogás) y su contenido en nutrientes, dado que se trata de un proceso microbiológico.

Una de las posibles vías de incrementar el rendimiento de la producción de metano es someter a la biomasa a procesos de pretratamiento, de forma que las estructuras orgánicas complejas se degraden, dando lugar a especies de inferior tamaño molecular que sean susceptibles de digestión microbiana. Sin embargo, estos pretratamientos encarecen notablemente el proceso, no sólo por la utilización de productos químicos, sino también porque se realizan a temperaturas de 100 a 200 °C, con el consiguiente consumo de energía.

Aunque la digestión anaerobia es un proceso ampliamente conocido en la práctica, se posee en la actualidad una información muy limitada sobre su química y su microbiología. Esto es debido a que, por una parte, bajo el punto de vista químico, se desarrollan cientos de posibles

reacciones, cada una de ellas catalizada por enzimas específicas para dar compuestos intermedios distintos. Por otro lado, en el aspecto microbiológico, el número de especies bacterianas presentes es muy elevado y las relaciones entre ellas son altamente complejas.

En líneas generales se puede decir que, durante la digestión, la biomasa de partida, compuesta de moléculas complejas (polisacáridos, proteínas, lípidos y lignina) se descompone en moléculas más pequeñas, proceso que ocurre en tres etapas más o menos diferenciadas, para dar como productos finales metano y dióxido de carbono. Cada una de las etapas es un conjunto de reacciones llevadas a cabo por la compleja población de microorganismos presentes en el digestor, cada una de las cuales cataliza sólo un cierto número de estas reacciones. La mayoría de los microorganismos oxidan determinados compuestos orgánicos para obtener energía para su crecimiento y utilizan compuestos carbonados específicos para sintetizar sus componentes celulares. Los productos finales de un grupo de microorganismos suelen ser el alimento del grupo siguiente, de forma que a lo largo del proceso existe un delicado balance que es necesario mantener para que la digestión se desarrolle correctamente.

Las tres etapas por las cuales transcurre la digestión anaerobia son: hidrólisis, acidogénesis y metanogénesis.

- *Hidrólisis*. Es una primera etapa que consiste en la degradación de los polímeros orgánicos complejos constituyentes de la biomasa, dando lugar a moléculas simples. La materia orgánica se halla normalmente en estado sólido y, con objeto de que sea asimilable por las bacterias, ha de ser atacada por las enzimas extracelulares segregadas por las mismas y así ser disuelta en el agua que las rodea. Las bacterias realizan un amplio espectro de actividades enzimáticas que hacen posible la transformación de las sustancias orgánicas complejas en compuestos más simples. La importancia de su presencia no sólo radica en el hecho de que producen el alimento para los grupos posteriores de bacterias, sino que además eliminan cualquier traza de oxígeno disuelto que pueda quedar en la materia orgánica.
- *Etapa acidogénica*. En esta etapa las bacterias producen varios compuestos simples, que son los productos finales de su metabolismo anaerobio. Aparte de ácido acético, se forman algunos otros ácidos volátiles, como el propiónico y el butírico, así como hidrógeno y dióxido de carbono.

A estas alturas del proceso, la mayoría de las bacterias anaerobias han extraído todo el alimento posible de la biomasa y, como resultado de su metabolismo, han de eliminar sus propios productos de desecho de sus células. Estos productos, ácidos volátiles sencillos, son los que van a utilizar como alimento las bacterias metanogénicas en la siguiente etapa.

- *Etapas metanogénicas.* En esta tercera etapa los ácidos de bajo peso molecular producidos en las etapas anteriores son degradados a metano y dióxido de carbono por un grupo de bacterias altamente especializadas, denominadas metanogénicas. Alrededor del 70 % del metano producido procede del ácido acético, mientras que el restante proviene del ácido fórmico y del dióxido de carbono. Este último es el más importante de ambos, ya que da lugar al metano mediante un proceso de reducción que utiliza el hidrógeno, también producido en etapas anteriores.

Las bacterias metanogénicas se encuentran entre los microorganismos más estrictamente anaerobios que se conocen y son capaces de utilizar los productos obtenidos en las dos etapas precedentes para la formación de metano.

La naturaleza y composición del sustrato de partida dicta el régimen del proceso pero, aun así, existe un grupo de variables que influye de forma evidente sobre el sistema, por lo que es necesaria su medida y control, con objeto de intentar que se produzca la digestión en las mejores condiciones posibles. Estas variables, que se estudian con cierto detalle a continuación, son las siguientes: temperatura, pH, contenido en sólidos, nutrientes y tóxicos.

La digestión anaerobia puede llevarse a cabo en un amplio rango de temperatura (5 – 65 °C), dentro del cual aparecen dos zonas claramente definidas, correspondientes a dos grupos diferentes de bacterias: las bacterias mesofílicas, que se desarrollan entre los 5 y los 40 °C, y las bacterias termofílicas, que lo hacen en un rango de 40 a 65 °C. La producción de biogás aumenta con la temperatura, pero existe una discontinuidad en esta evolución a los 40 °C, temperatura que no favorece a ninguno de los grupos de bacterias.

Debido a que el rango termofílico requiere mayor consumo de energía a la par de un mayor control de la temperatura, no se lleva a cabo en la práctica. En general, pues, se opera en el rango mesofílico. Como sucede en la mayoría de los procesos biológicos, la velocidad de producción de metano se duplica cada 15 °C, encontrándose un óptimo de funcionamiento alrededor de los 35 °C.

El mantenimiento de un equilibrio ácido-base (valor de pH) adecuado en el transcurso de una digestión, es uno de los problemas que tiene el proceso, debido a la acusada influencia que tiene la acidez del medio sobre la producción de gas, habiéndose encontrado que el rango óptimo es de 6,6 a 7,6. El valor del pH no sólo determina la producción total de biogás sino, lo que es más importante, su composición en metano, ya que por debajo de un pH de 6,2, la acidez existente en el digestor inhibe fuertemente la actividad de las bacterias metanogénicas y por debajo de un pH de 4,5, la inhibición afecta también a las acidogénicas. Efectos similares se detectan a valores del pH por encima de 8,5.

Aunque una digestión bien equilibrada no debe presentar oscilaciones de pH fuera de los márgenes óptimos citados, si éstas se producen, se pueden contrarrestar añadiendo al sistema una sustancia reguladora, que puede ser hidróxido cálcico, y que permite mantener el sistema entre valores de pH comprendidos entre 6,5 y 8.

El contenido en sólidos de la biomasa a digerir es un factor que influye de manera considerable en el proceso anaerobio. Si la alimentación está muy diluida, los microorganismos no tienen alimento suficiente para sobrevivir. Por el contrario, una alimentación muy concentrada reduce la movilidad de las bacterias y, por tanto, la efectividad del proceso, al dificultar el acceso de aquéllas a su fuente de alimentación.

Ahora bien, la materia sólida tiene dos componentes principales: los sólidos fijos y los sólidos volátiles. Los primeros están compuestos por las sales minerales y otros componentes no degradables y los sólidos volátiles están formados, principalmente, por los componentes orgánicos de la biomasa, lo que no implica que sean digeribles al 100 %.

Normalmente, se efectúa la digestión anaerobia con contenidos en sólidos totales (fijos y volátiles) inferiores al 10 %, lo que implica valores máximos de sólidos volátiles del orden del 6 al 8 %.

Una célula microbiana contiene una relación de nutrientes C:N:P:S de aproximadamente 100:10:1:1. Por ello, y para que se produzca el crecimiento y la actividad microbiana, estos elementos han de estar presentes y disponibles en el medio y su ausencia o escasez puede, de hecho, reducir la velocidad del proceso de digestión anaerobia.

Finalmente, como sucede en todos los sistemas biológicos, se necesitan sales minerales en cantidades de trazas que contengan potasio, calcio, magnesio, cinc, hierro y cobalto, que

normalmente se encuentran en cantidades suficientes en la biomasa alimentada (Jarabo, F., 1999).

➤ **Biogás**

El producto principal de la digestión anaerobia es el biogás, mezcla gaseosa de metano y dióxido de carbono, con pequeñas proporciones de otros componentes. En la práctica, dada la gran variabilidad en cuanto a composición de los sustratos susceptibles de ser digeridos anaeróbicamente, la composición del gas resultante se encuentra generalmente en el rango 50-70% de metano y 30-50% de dióxido de carbono. La proporción exacta de los demás gases depende fuertemente del sustrato y del proceso en sí. La presencia de nitrógeno u oxígeno en cantidades anormales indica con toda probabilidad que existe una fuga en el sistema, de manera que entra aire en su interior (Jarabo, F., 1999). Aun así, puede existir una cantidad elevada de nitrógeno si se lleva a cabo una inertización del digester previo comienzo del proceso.

Se pueden considerar tres formas de utilización del biogás generado por digestión anaerobia:

- Aplicación directa como fuente de calor mediante su combustión.
- Combustión en calderas de vapor convencionales aprovechando el calor para calentar el digester y para calefacción en general.
- Utilización como combustible en motores de combustión interna acoplados a generadores de electricidad.

Cuando el gas se usa únicamente como fuente de calor, se quema en su estado original. Si se dispone de una instalación previa de gas natural o butano, basta con adaptar los quemadores a las características del biogás. Su uso en máquinas térmicas exige una pequeña elevación de la presión por medio de ventiladores.

Por el contrario, cuando el gas se destina a la generación de electricidad es conveniente su purificación.

También cobra especial importancia el uso del biogás como tal en motores de combustión interna. Esto se debe a que, con una utilización conjunta de la potencia y el calor desarrollados por el motor, este tipo de instalaciones permite un aprovechamiento de hasta un 90 % de la energía contenida en el biogás.

Finalmente, el biogás también puede comprimirse y almacenarse en botellas, tanto a media presión (40 kg/cm<sup>2</sup>) como a alta presión (200 – 350 kg/cm<sup>2</sup>). Aunque la compresión en sí implica un gasto adicional de energía y, por tanto, un coste superior de operación, algunas aplicaciones pueden justificar la realización del proceso de compresión.

### **2.6.3.3. Procesos industriales y a escala piloto para el tratamiento de biomasa**

Existen en la actualidad varios procesos en desarrollo a escala piloto, patente y escala industrial, así como diferentes proyectos para el procesamiento de la biomasa. A continuación, se describen algunos procesos y tecnologías.

#### **➤ Planta de Biomasa de BCyL**

La primera planta de biomasa a escala semi-comercial del mundo, construida por Abengoa Bioenergía para demostrar la tecnología de conversión de la biomasa de etanol, inició sus operaciones a finales del 2006.

Los objetivos fundamentales de la Planta de Biomasa son demostrar comercialmente el proceso de conversión de biomasa en etanol, optimizar las unidades de proceso y establecer un punto de partida para una futura expansión de la industria del etanol.

Los principales pasos del proceso de la planta son los siguientes: almacenamiento y preparación de la materia prima, pretratamiento, hidrólisis de la celulosa, fermentación del etanol y recuperación del etanol.

La materia prima lignocelulósica es, en primer lugar, molida y limpiada. Posteriormente, se realiza un pretratamiento sobre la misma. La biomasa ya pretratada es digerida por las enzimas, para liberar las moléculas de azúcar, que serán a continuación fermentadas por las levaduras dando lugar a etanol y dióxido de carbono. El etanol es recuperado en el proceso de destilación, y queda un residuo de la fermentación que es procesado para obtener pienso animal, o bien para recuperar sustancias químicas que sean de utilidad. (Abril, A., Navarro, Enrique A., 2012).

#### **➤ Tecnología SunOpta**

Se trata de una compañía canadiense que incluye entre sus tres unidades de trabajo al Grupo StakeTech Steam Explosion, reconocido por su experiencia de más de 30 años y liderazgo mundial en la preparación, pretratamiento y en las tecnologías de explosión con vapor para el

tratamiento de la biomasa. En la figura 2.8 se muestra una fotografía de la Planta de Biomasa de BCyL.



*Figura 2.8: Localización de la Planta de Biomasa de BCyL*

El proceso de pretratamiento de la paja de trigo, en la planta de Abengoa, será suministrado por SunOpta, basado en la explosión con vapor, pero enfocado a la producción de etanol a partir de la biomasa.

Cabe destacar que la fermentación se basa en el empleo de *Echerichia coli* modificada por ingeniería genética lo cual le permite fermentar las hexosas y pentosas presentes en la biomasa lignocelulósica (Wiekenkamp, S., 2006).

#### ➤ **Proceso logen**

Logen es una empresa canadiense fundada en los años 70. Las investigaciones de esta compañía han desarrollado un proceso a partir de paja/madera para la obtención de etanol de lignocelulosa y la producción y márketing de enzimas para varias aplicaciones.

El proceso de logen consiste en una hidrólisis enzimática para transformar biomasa lignocelulósica en etanol. El aspecto excepcional de esta técnica lo conforma el tratamiento previo de auto-hidrólisis rápida (steam treatment), del que logen fue pionera mientras se desarrollaban, fabricaban y sacaban al mercado las enzimas patentadas.

Debido al relativamente ligero tratamiento previo, la lignina puede ser utilizada para la producción de una resina de fenol formaldehído. No obstante, logen utiliza en la actualidad la lignina como combustible en centros de cogeneración. De hecho, este producto del proceso

del etanol suministra toda la energía a las instalaciones y se venden los excedentes energéticos a la red eléctrica nacional.

➤ **Proceso BioGasol**

Las principales características de este proceso son el pretratamiento por explosión con vapor en equipos especialmente diseñados para este fin, fermentación del tipo SSF (sacarificación y fermentación simultáneas) en un sistema de reactores de alta eficiencia, separación y fermentación separada de las xilosas y obtención de biogás a partir de los residuos por tratamiento anaeróbico.

➤ **Proceso Arkenol**

Consiste en la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica, empleando ácidos concentrados. Se basa en la decristalización de la celulosa provocada por los ácidos concentrados, seguida por la hidrólisis de los azúcares con ácidos diluidos. La separación del ácido de los azúcares, su recuperación y reconcentración, son operaciones unitarias críticas en el proceso. La fermentación posterior, convierte los azúcares en etanol.

El ácido concentrado rompe los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa y por tanto su estructura cristalina, convirtiéndola en una estructura amorfa, formando una gelatina con el ácido susceptible de ser hidrolizada con ácido diluido. De esta forma, la dilución en este estado con agua a bajas temperaturas, provoca una hidrólisis cuantitativa de la celulosa, con muy poca degradación. (Abril, A., Navarro, Enrique A., 2012).

➤ **Proceso de Y.H. Percival Zhang**

El proceso de obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, consiste en el empleo de solventes orgánicos en la etapa de pretratamiento y posterior hidrólisis con ácidos concentrados y solventes orgánicos. Este proceso tiene las ventajas de realizarse a presión atmosférica y temperaturas de 50°C, lo que evita la formación de inhibidores de la fermentación.

En la etapa de pretratamiento, el proceso emplea un solvente fuerte, para separar la celulosa, hemicelulosas y lignina, en lugar de ácidos corrosivos, altas temperaturas y presiones.

Posteriormente al pretratamiento y reciclado de reactivos, la biomasa lignocelulósica se fracciona en cuatro productos:

- Lignina
- Azúcares de las hemicelulosas
- Celulosa amorfa
- Ácido Acético

Este fraccionamiento permite revalorizar estos productos y hacer más flexible el proceso. La celulosa amorfa se puede hidrolizar con facilidad con altos rendimientos para fermentar a etanol (Virginia Tech., 2006).

➤ **Proceso Honda de Etanol de Biomasa**

Honda Motor Co. ha desarrollado un proceso para producir etanol a partir de biomasa celulósica. Para perfeccionar el proceso, Honda se ha unido en sociedad con el Instituto de Investigaciones de Tecnología Innovadora para la Tierra (RITE), entidad no lucrativa creada por el gobierno japonés y empresas privadas.

El proceso se puede emplear para producir grandes volúmenes de etanol a partir de desechos maderables, hojas y otras biomásas blandas ampliamente disponibles. Usa un microorganismo desarrollado por RITE que contribuye a reducir la interferencia con la fermentación, permitiendo una producción de etanol más eficiente.

➤ **Proceso ACOS (Acid Catalized Organosolv Sacharification)**

Diseñado para la obtención de bioetanol a partir de maderas y bagazo de caña de azúcar. El proceso combina la hidrólisis con ácido diluido con el organosolv. El resultado es la hidrólisis y disolución total de los carbohidratos presentes en la biomasa lignocelulósica (celulosa y hemicelulosas) y extracción de la lignina. No se generan inhibidores de la fermentación. Las pentosas y glucosas se pueden fermentar a etanol o emplearse como materia prima para otros productos (biorefinería).

Como solvente se emplea la acetona. El proceso se puede aplicar a cualquier material lignocelulósico, incluyendo el papel reciclado y residuos forestales y de cosechas. Es de gran flexibilidad. Puede producir una gran variedad de productos como Etanol, ácido láctico, xilitol, lignosulfonato, fertilizantes, CO<sub>2</sub>, ceras y otros productos. (Abril, A., Navarro, Enrique A., 2012).

➤ **Obtención de DME**

El DME se puede obtener a mediante dos rutas diferentes: una ruta indirecta y otra directa. En la ruta indirecta es producido partiendo de gas de síntesis (CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>). Esta vía indirecta consta de dos etapas catalíticas independientes. La primera de ellas comprende la síntesis de metanol, y la segunda la posterior deshidratación del metanol para dar lugar a DME.

Las principales compañías que poseen la tecnología para la producción de DME mediante esta ruta indirecta son: Haldor Topsøe, Linde/Lurgi, Mitsubishi Gas Chemical Company, Toyo Engineering Corporation, Uhde, China Southwestern Research Institute of Chemical Industry y China Energy (Jiutai Group).

La síntesis directa se realiza en una sola etapa. Aunque en la actualidad el DME es producido prácticamente en su totalidad mediante la ruta indirecta, existen plantas demostración basadas en el proceso de síntesis directa de DME. Entre ellas se destaca el proyecto llevado a cabo por JFE (anteriormente conocida como NKK Corporation) con una planta en Japón (Ohno) capaz de producir hasta 100 ton de DME diarias. También ha tenido gran repercusión mediática un proyecto reciente llamado BioDME llevado a cabo por Chemrec/Volvo, en el cual se ha creado una planta piloto de producción de DME (localizada en Suecia) empleando como alimentación gas de síntesis procedente de biomasa, empleando para ello un reactor de lecho fijo. La capacidad de producción de la planta piloto es de 4 toneladas de DME diarias (García, A., 2013).

➤ **Obtención de biogás**

Existen varios tipos de plantas a la hora de producir biogás. Entre ellas destacan:

○ **Plantas de cúpula fija**

Estas plantas contienen un depósito de gas fijo situado en la cima del digestor.

Este tipo de digestores se sitúa bajo el suelo, es más barato ya que no tiene piezas móviles y además de larga duración (hasta 20 años) porque no está expuesto a daños físicos, sol y temperatura extremas. Además, permite el mejor aprovechamiento del espacio. En la figura 2.9 se presenta un esquema de una Planta de cúpula fija.

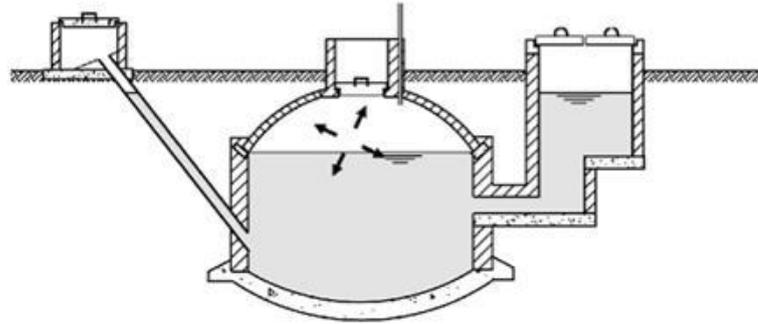


Figura 2.9: Planta de cúpula fija

○ **Plantas de tambor flotante**

Consiste en un digestor bajo tierra y una campana de gas móvil. La camisa de gas flota, ya sea directamente sobre la suspensión de fermentación o sobre una camisa de agua propia. El gas se recoge en el tambor que se levanta o se mueve hacia abajo, de acuerdo con la cantidad de gas almacenado, como se muestra en la figura 2.10.

En este tipo de plantas la presión de gas se mantiene constante y el volumen de gas es fácilmente perceptible por la posición del tambor. Los principales inconvenientes son que el tambor de acero es caro y requiere un mantenimiento intensivo, además, el tiempo de vida es relativamente corto en función del clima de la zona y con el uso de sustratos fibrosos pueden producirse atascos (Nodar, L., 2012).

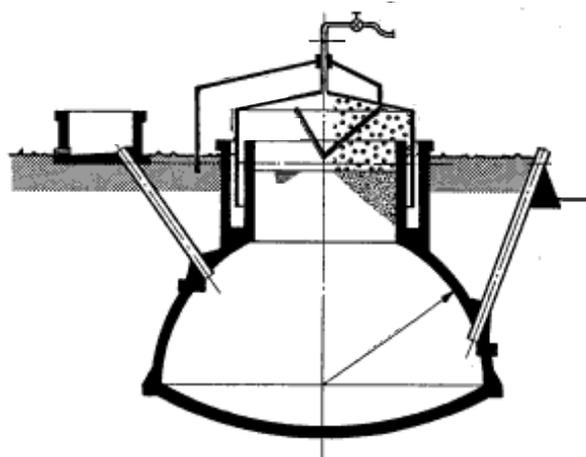


Figura 2.10: Planta de tambor flotante



### **3. OBJETIVOS**



En este trabajo de investigación se pretende como objetivo general analizar la posibilidad de aprovechar varios residuos generados en Canarias tanto en cultivos como en procesos industriales y de plantas silvestres, transformándolos en productos de alto valor añadido, desde el punto de vista energético.

Para llevar a cabo este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Cuantificar la cantidad de residuos, tanto los generados en Canarias como los estimados de estudios del grupo de investigación en la obtención de biodiesel a partir de semillas de *Jatropha Curcas* y Tártao, de los cuales se han seleccionado: la poda de viña, el bagazo de Cerveza, la cáscara de *Jatropha Curcas* y la Torta del proceso de extracción de aceite de Tártao.
2. Separación de la cantidad de holocelulosa presente en los residuos de poda de viña y cáscara de *Jatropha Curcas*.
3. Obtener un valor estimado de la producción de etanol que se podría conseguir a partir de la holocelulosa obtenida de los residuos de poda de viña y cáscara de *Jatropha Curcas*.
4. Estudiar tanto la producción de biogás como la composición del mismo, a partir de los residuos bagazo de cerveza y torta de semilla de tártao ya extraída, mediante un proceso de digestión anaerobia, utilizando tanto los residuos puros como mezclas de ambos en varias proporciones.
5. Caracterización de los residuos utilizados en el proceso de digestión mediante un análisis del contenido en sólidos totales, fijos y volátiles.



#### **4. DESARROLLO EXPERIMENTAL**



En este capítulo se detallan tanto los productos químicos como las materias primas utilizadas, además de todos los procesos llevados a cabo en el laboratorio para la realización del Trabajo de Fin de Grado, el cual se centra principalmente en el estudio preliminar de aprovechamiento de varios residuos generados en Canarias junto con residuos industriales y de plantas silvestres. Para esto, en primer lugar, se realiza una búsqueda bibliográfica con la finalidad de cuantificar los residuos que se utilizan en este trabajo, obteniendo, a ser posible, la cantidad por año de los mismos o en su defecto una estimación. Una vez cuantificados se procede a la obtención de holocelulosa y biogás a partir de los diferentes residuos.

#### 4.1. Productos químicos

Durante esta investigación se utilizan diferentes productos químicos que se muestran en la Tabla 4.1, indicando en qué procedimiento experimental es empleado.

Tabla 4.1. Productos químicos utilizados

Producto químico	Fórmula	Pureza	Uso
Acetona	$C_3H_6O$	0,998	Holocelulosa
Solución tampón pH=7 (fosfato de dihidruo potásico y fosfato de disodio)	$KH_2PO_4$ y $Na_2HPO_4$	-	Biogás
Etanol	$C_2H_6O$	0,96	Holocelulosa
Ácido acético	$CH_3COOH$	0,96	Holocelulosa
Cloruro de amonio	$NH_4CL$	1	Biogás
Clorito sódico	$NaClO_2$	0,8	Holocelulosa
Carbonato cálcico	$CaCO_3$	1	Biogás
Hidróxido sódico	$NaOH$	1	Biogás

#### 4.2. Materia prima

En este apartado se van a enumerar las diferentes materias primas utilizadas en este trabajo de investigación. Estas materias primas son los siguientes residuos: bagazo generado en la

industria de la cerveza, sarmiento procedente de la poda de viña, cáscara de *Jatropha Curcas* y torta de semillas de Tártago, ambos generados en el proceso de obtención de biodiésel. Tanto el sarmiento de viña como la cáscara de *Jatropha Curcas* se utilizan en la obtención de Holocelulosa a partir de residuos lignocelulósicos. Por otra parte, el bagazo y la torta de Tártago se utilizan para la obtención de biogás. En los siguientes apartados se detallan cada uno de estos residuos.

#### 4.2.1. Bagazo de Cerveza

El bagazo de cerveza utilizado proviene de la Compañía Cervecera de Canarias S.A., como residuo producido en el proceso de fabricación de la cerveza. Es utilizado en el proceso de digestión anaerobia, e identificado con la letra B. Una muestra de este residuo se presenta en la figura 4.1.



Figura 4.1: Bagazo de cerveza (B)

#### 4.2.2. Poda de viña. Sarmiento

El sarmiento es el residuo obtenido de la poda de viña, para este estudio se utilizan dos tipos de sarmiento provenientes de dos áreas agrícolas diferentes de la isla de Tenerife. Uno de los residuos fue recogido en la zona de La Cruz Santa, perteneciente al municipio de Los Realejos y el otro procede del municipio de Santa Úrsula. Se escogieron dos zonas con diferentes condiciones climatológicas para determinar si existe alguna diferencia entre ellas. En la figura 4.2 se muestra un ejemplo de este tipo de residuo.

Para diferenciar ambos residuos, se establece una nomenclatura propia para cada uno. Al sarmiento procedente de la zona de La Cruz Santa se refiere con el nombre Sar1 y al procedente de Santa Úrsula Sar2.



Figura 4.2: Sarmiento (Sar1 o Sar2)

#### 4.2.3. Cáscara de *Jatropha Curcas*

Las cáscaras de semillas de *Jatropha Curcas* se obtienen como residuo del proceso de obtención de biodiésel a partir de las semillas de *Jatropha Curcas*, las semillas se utilizan para extraer el aceite que posteriormente es convertido a biodiésel. El primer paso de este proceso es el pelado de las semillas, donde la semilla blanca es separada de la cáscara y esta cáscara se descarta como residuo. Las cáscaras de las semillas de *Jatropha Curcas*, se muestran en la figura 4.3. y la nomenclatura empleada para estas muestras se denominan CJ.



Figura 4.3: Cáscara de *Jatropha Curcas* (CJ)

#### 4.2.4. Torta de Tártao

Otro residuo es el obtenido a partir de semillas de Tártao después de llevar a cabo el proceso de extracción del aceite utilizado en la producción de biodiésel. En este proceso las semillas son trituradas y extraídas junto con las cáscaras, y el residuo generado consiste en una torta formada por una mezcla de las semillas blancas de Tártao extraídas con la cáscara. En la figura 4.4 se puede apreciar este residuo de torta de semilla de tártao que es representado por la letra T.



Figura 4.4: Torta de semilla de Tártaigo (T)

### 4.3. Separación de holocelulosa a partir de residuos lignocelulósicos

La separación de la holocelulosa se lleva a cabo con la finalidad de cuantificar el contenido de los diferentes componentes de la biomasa en cada residuo, como: humedad, sólidos extraíbles, holocelulosa, lignina y ceniza; para así saber la cantidad de holocelulosa disponible, en primer lugar, se realiza un análisis termogravimétrico para determinar la composición de cada residuo y luego se realiza una separación química. Los residuos analizados son: el sarmiento de la poda de viña de dos zonas diferentes de Tenerife y la cáscara de *Jatropha Curcas*. A continuación, se describe el procedimiento experimental en cada caso.

#### 4.3.1. Análisis termogravimétrico

Para este estudio los residuos secos y pretratados se remiten al Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de la Laguna, donde se realiza el análisis termogravimétrico de los mismos, que consiste en la cuantificación de la cantidad de masa que pierden las muestras con la temperatura, obteniendo dependiendo del rango de temperatura, la composición de la materia en cada residuo.

#### 4.3.2. Separación Química de los componentes

En la separación química para la obtención de la holocelulosa, es necesario realizar un pretratamiento de la materia prima seguida de la eliminación de los sólidos extraíbles para, por último, llevar a cabo un proceso de deslignificación con lo que se logra separar la holocelulosa del resto de los componentes de la muestra.

#### 4.3.2.1. Pretratamiento

Uno de los principales problemas vinculados con la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica es el pretratamiento e hidrólisis enzimática de la materia prima. El complejo lignocelulósico está compuesto principalmente por una matriz de carbohidratos que contiene celulosa y lignina enlazada por cadenas de hemicelulosas. El pretratamiento tiene como objetivo desintegrar esta matriz de manera que la celulosa reduzca al máximo su grado de cristalinidad y aumente la celulosa amorfa, que es la más adecuada para el ataque enzimático posterior (Zumalacárregui-De Cárdenas, L. et al., 2014).

Tanto el pretratamiento del sarmiento como el de la cáscara de *Jatropha Curcas* se realiza de manera similar, a diferencia de que las ramas de sarmiento se cortan previamente en fragmentos de unos 3 cm aproximadamente para facilitar su tratamiento posterior.

En primer lugar, se coloca, aproximadamente, 1 kg de cada muestra distribuida en tres bandejas, las cuales se pesan una vez colocada en las mismas. A continuación, se colocan las bandejas en una estufa con circulación de aire a 110 °C durante 24 horas, con el objetivo de eliminar la humedad y facilitar su posterior molienda.

Una vez secos, los residuos son pesados nuevamente con lo que se determina el contenido de humedad en ellos y posteriormente son triturados en un molino de bolas, marca Pulverisette modelo 6 “classic line”. Una imagen del mismo se encuentra en la figura 4.5.



Figura 4.5: Molino de bolas Pulverisette 6 “classic line”

En el proceso, se muelen los residuos en 4 ciclos de 2 minutos a las mismas revoluciones. Como resultado de este proceso se obtienen diferentes tamaños de grano. En las figuras 4.6 (a) y (b) se puede apreciar el grado de molienda alcanzado.



Figura 4.6: (a) Antes de la molienda; (b) Tras el proceso de molienda

En el siguiente paso que es la extracción, las partículas deben tener un tamaño, preferiblemente inferior a  $500\ \mu\text{m}$ , para obtener un mayor contacto entre el residuo y el solvente. Por lo tanto, tras la molienda se procede a tamizar la muestra, separando aquellas partículas que tengan un tamaño superior a  $500\ \mu\text{m}$  de las que tengan un tamaño inferior al mismo. El grado de separación alcanzado se puede observar en las figuras 4.7 (a) y (b).



Figura 4.7: (a) Tamaño inferior a  $500\ \mu\text{m}$ ; (b) Tamaño superior a  $500\ \mu\text{m}$

#### 4.3.2.2. Eliminación de sólidos extraíbles.

Una vez eliminada la humedad en los diferentes residuos y con un tamaño de partícula adecuado se procede a la eliminación de los sólidos extraíbles. Para esto se realiza una extracción sólido-líquido utilizando un compuesto orgánico o acuoso como disolvente en un sistema Soxhlet, que es una transferencia de masa en la que un disolvente extrae selectivamente uno o varios componentes dentro de una matriz sólida. Este proceso se utiliza para disminuir las interacciones que pueden existir entre la lignina y los compuestos extraíbles

en los residuos, de tal forma que se separa la materia extraíble del sólido seco. La principal ventaja de este proceso es que, con la eliminación de la materia extraíble queda la lignina y la hemicelulosa más expuestas para las siguientes etapas de separación (Sánchez Riaño, A. et al., 2010).

El dispositivo utilizado como se ha mencionado es un sistema de extracción Soxhlet. Está compuesto de varias partes: condensador, cámara y balón de recogida. Un esquema del sistema se puede encontrar en la figura 4.8. A continuación, se explica la función de cada una de estas partes:

- *Condensador*: situado en la parte superior del sistema, su función es condensar el disolvente que asciende desde el balón de recogida para que se deposite en el interior de la cámara.
- *Cámara*: situada en la zona de la mitad del sistema, consiste en un cilindro el cual contiene el cartucho con el sólido y sobre el cual se va acumulando el disolvente para disgregar la materia extraíble.
- *Balón de recogida*: situado en la parte inferior, se utiliza para contener el disolvente, el cual va aumentando su concentración en materia extraíble.

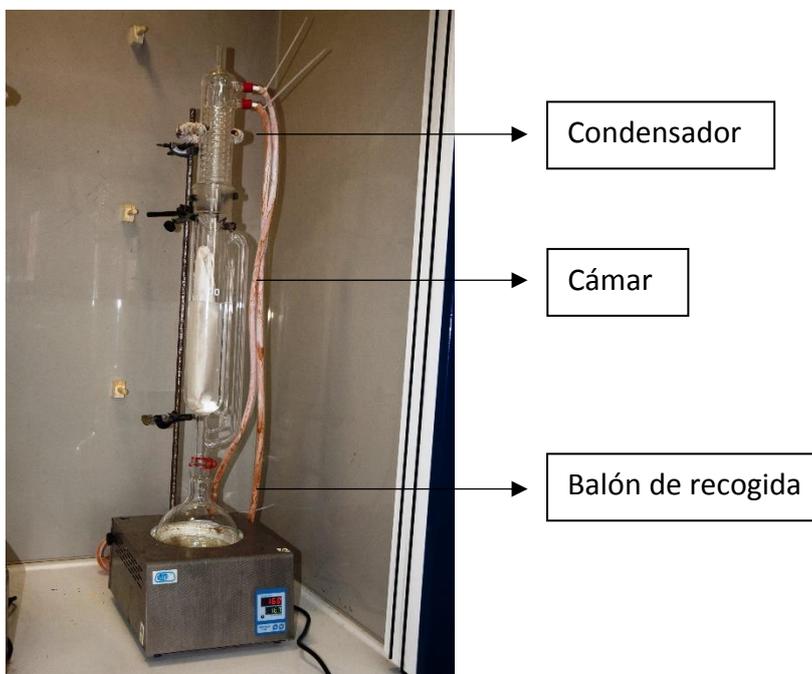


Figura 4.8: Esquema sistema Soxhlet

Además de estas tres partes principales, el dispositivo Soxhlet dispone de varios sistemas auxiliares para llevar a cabo la extracción. Éstos son:

- Pinza de sujeción.
- Mangueras de refrigeración
- Termostato.
- Pie y nuez de sujeción
- Manta calefactora.

El residuo pretratado y con un tamaño de partícula inferior a 500  $\mu\text{m}$ , se coloca dentro de un cartucho de papel de filtro. Una vez preparados los cartuchos, se procede a realizar el proceso de extracción. La duración de la misma es de 12 h, aunque se realiza en dos intervalos de 6 h cada uno.

A continuación, se procede a detallar el proceso de extracción:

- En primer lugar, se prepara un cartucho de papel de filtro. Una vez preparado, se pesa para conocer el peso del mismo.
  - Conocido el peso del cartucho, se añaden 250 gramos de muestra pretratada en el interior y se cierra, luego se coloca dentro de la cámara del sistema Soxhlet.
  - Se prepara el sistema Soxhlet según la figura 4.8.
  - Se introduce el disolvente orgánico desde la cámara de extracción hasta que se llene por completo y haga sifón hasta el balón de recogida. De esta forma el sólido del cartucho queda impregnado, facilitando la posterior circulación del disolvente.
  - Una vez vertidos los 1,5 l de disolvente, se procede a encender la manta calefactora. La temperatura ha de ser tal para que el goteo de disolvente del condensador sea constante.
    - Se enciende el termostato y el agua de refrigeración del condensador.
    - Se cuenta el tiempo a partir del momento en el que se produce el primer sifón.
    - Una vez cumplido el tiempo, se apaga la manta calefactora y se cierra el circuito de agua de refrigeración.
  - El cartucho pasa a una estufa con recirculación de aire para el secado del disolvente. Se mantiene en la estufa un tiempo de 16 h, aproximadamente, a una temperatura de 60 °C.

- Finalizado este tiempo, se retira el cartucho de la estufa y se coloca en un desecador para que se enfríe.
- Una vez frío, se pesa el cartucho para determinar la cantidad de extraíbles.

La extracción se realiza en dos etapas: una primera con acetona y otra posterior con agua destilada, ambas con el mismo procedimiento y la misma duración. El objetivo de la extracción con agua destilada es retirar aquellos extraíbles que son solubles en la misma e insolubles en acetona.

#### **4.3.2.3. Obtención de holocelulosa**

En este apartado se lleva a cabo un proceso de deslignificación de la muestra para obtener, como resultado de la misma, una materia rica en holocelulosa (hemicelulosa y celulosa).

Existen varias rutas posibles para llevar a cabo la deslignificación. En este proyecto se escoge una ruta sencilla, en la cual se obtiene la fracción de holocelulosa.

Se inicia el proceso de deslignificación de la muestra sin extraíbles mediante el uso de ácido acético y clorito de sodio. Las proporciones a utilizar son:

- ❖ Agua destilada: 50 ml/g de residuo.
- ❖ Ácido acético al 5 %: 2,5 ml/g de residuo.
- ❖ Clorito de sodio: 1g/g de residuo.

El factor limitante en este caso es el volumen del reactor, el cual es de 1 litro de capacidad. Se recomienda no sobrepasar el 80% del volumen del reactor, por lo que se utilizan 800 ml de agua destilada. A partir de este dato, se determinan las cantidades del resto de componentes:

- ❖ Agua destilada: 800 ml
- ❖ Residuo: 16 g
- ❖ Ácido acético al 5%: 40 ml
- ❖ Clorito de sodio: 16 g

La reacción se lleva a cabo en un reactor con agitación de camisa a 75 °C durante 1 hora. El equipo completo consta de:

- Reactor de camisa con tapa desmontable y con boquillas para accesorios.
- Agitador mecánico.

- Pie de sujeción.
- Nuez de sujeción.
- Sonda de temperatura.
- Circuito cerrado de agua conectado a un termostato.
- Condensador.
- Vaso de precipitados.

En la figura 4.9 se puede observar una imagen del reactor durante el proceso de deslignificación.



*Figura 4.9: Reactor durante la deslignificación*

A continuación, se detalla el procedimiento seguido:

- En primer lugar, se lava el reactor y el agitador mecánico con agua destilada.
- Se colocan todos los dispositivos auxiliares (sonda de temperatura, agitador mecánico...) y se conecta el circuito cerrado de agua. El condensador se coloca a posteriori, ya que es a través de esa boquilla por la cual introducimos los reactivos y el residuo.
- Se introducen los 800 ml de agua destilada en el interior del reactor y se enciende el agitador mecánico.
- Se conecta el termostato y se fija la temperatura un poco por encima de la de operación (78 °C), ya que el sistema no es adiabático.

- Una vez que la sonda indica que se alcanza la temperatura adecuada en el interior del reactor, se introducen los reactivos y el residuo en las cantidades correspondientes. Una vez introducidos, se coloca el condensador en la boquilla de la tapa y se abre la válvula del agua de refrigeración. Desde ese momento se comienza a contar el tiempo. Se observa un cambio de color de marrón oscuro a dorado.
- Una vez transcurrido el tiempo de reacción (1 h), se descarga el contenido del reactor en el vaso de precipitados a través de la válvula que tiene en la parte inferior.
- Se deja enfriar la disolución para su posterior lavado.

Acto seguido, se realiza el lavado de la disolución. La lignina se encuentra disuelta en la fase líquida, por lo que hay que realizar un lavado para separar ambas fases. El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Se deja sedimentar el sólido en el vaso de precipitados.
- Con una jeringuilla, se retira el líquido de la parte superior y se deposita en otro vaso de precipitados, con cuidado de no arrastrar parte del sólido con el mismo.
- Cuando no se pueda retirar más líquido sin arrastrar parte del sólido, se vierten 500 ml de una disolución 70 % de etanol (350 ml) y 30 % de agua destilada (150 ml) para continuar con el lavado.
- El proceso se repite 3 veces con la mezcla 70 % etanol y 30 % agua y, posteriormente, 3 veces con agua destilada pura.

Una vez terminado el proceso de lavado, se procede a realizar el centrifugado de la disolución restante para separar la fase líquida de la sólida. Para este proceso:

- Se llenan seis vasos de centrifugación más o menos con la misma cantidad de sólido y líquido y sin sobrepasar la mitad de su capacidad, para así evitar vibraciones en la centrifugadora.
- Se colocan en la centrifugadora y se realizan centrifugados de 10 minutos.
- Una vez finalizada la centrifugación, se vacía el líquido en un vaso de precipitado con cuidado de no arrastrar parte del sólido.

- Retirado todo el líquido, se vierte el sólido en un crisol, previamente pesado, y se introduce el sólido humedecido en la estufa de circulación de aire a una temperatura de 60 °C un tiempo mínimo de 16 horas.

- Pasado el tiempo, se retira el crisol de la estufa y se coloca en un desecador hasta que se enfríe. Una vez frío, se pesa el crisol con la muestra, y por diferencia de pesado se obtiene la cantidad de holocelulosa recuperada.

La fase líquida que se obtiene del lavado, que contiene la lignina, se desecha.

Este procedimiento se realiza 3 veces para cada residuo.

#### **4.3.2.4. Análisis de la holocelulosa**

Finalmente se procede a analizar el sólido obtenido de la deslignificación, ya que éste contiene hemicelulosa y celulosa en diferentes proporciones. El análisis que se efectúa es una espectroscopía infrarroja. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que manifiestan los diferentes grupos funcionales presentes en una molécula. La región infrarroja del espectro incluye la radiación con longitudes de onda comprendidas entre 12800 y 10  $\text{cm}^{-1}$ . La región comprendida entre 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  es la utilizada en química orgánica para el estudio estructural de las moléculas. En este estudio se realizará un análisis cualitativo para la identificación de grupos funcionales específicos.

El espectrómetro utilizado, Agilent Cary 630 FTIR, utiliza tecnología conocida como espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Dicha tecnología utiliza una fuente de luz infrarroja que atraviesa la muestra y llega al detector, el cual mide con precisión la cantidad de luz absorbida por la muestra. Esta absorbancia crea una huella espectral única que se utiliza para identificar la estructura molecular de la muestra. Este espectrómetro está conectado a un ordenador el cual utiliza el software MicroLab PC de Agilent para controlarlo. Una imagen del mismo se puede encontrar en la figura 4.10.



Figura 4.10: Equipo de espectroscopía infrarroja

Además, para este estudio se utilizó un accesorio para el análisis químico de líquidos, polvos, pastas y geles conocido como reflectancia total atenuada (ATR) de cristal de diamante.

El equipo de infrarrojos consta de:

- Espectrómetro Agilent Cary 630 FTIR Ordenador.
- Cepillo.
- Espátula.
- Acetona para limpieza.

El procedimiento para realizar un análisis por infrarrojos es el siguiente:

- Con el PC encendido, abrir el programa "Microlab PC".
- Utilizar el método "ATR Sólidos".
- Clicar en "Start".
- Aparecerán en la pantalla las indicaciones para empezar la medición. Lo primero que nos indica es limpiar el cristal sobre el que vamos a depositar la muestra. Lo limpiamos con acetona y un bastoncillo.
  - Se clicla en la opción "Checking cristal" y el programa realizará un análisis del cristal sin la muestra para establecer esa medición como blanco.

- Finalizado el último paso, se coloca una pequeña cantidad de muestra sobre el cristal y se ajusta el tornillo hasta que quede en contacto con la muestra y el cristal.
- Realizar la medición.
- Una vez finalizada, se coloca el nombre a la muestra analizada.
- Para almacenar el resultado, se clic en “Data Handling”, posteriormente en “Report” y se guarda en el formato más adecuado. En nuestro caso, se guarda en formato Excel.

#### **4.3.2.5. Determinación del contenido en cenizas en la holocelulosa**

Se determina el porcentaje de cenizas presente en la holocelulosa separada, con la finalidad de conocer el valor real de la misma en cada residuo.

La determinación de cenizas se expresa como el porcentaje de residuo inorgánico restante después de la oxidación seca a 575 °C.

El equipo que se utiliza para este apartado es el siguiente:

- Crisoles de incineración de porcelana de 50 ml.
- Balanza analítica de alta precisión.
- Horno de mufla.
- Pinzas y guantes aislantes.

Se realizan análisis por triplicado de cada una de las muestras. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Se escoge la cantidad de crisoles que se van a utilizar y se identifica cada uno de ellos.
- Posteriormente, se pesa cada uno de ellos en una balanza de precisión y se anota el valor.
- Se coloca 1 g de muestra en cada uno de los crisoles correspondientes.
- Se introducen los crisoles en la mufla y se inicia el programa de rampas de la misma.

Este programa funciona durante 24 h a diferentes temperaturas según el esquema siguiente:

1. Se calienta hasta los 105 °C.
2. Se mantiene a 105 °C durante 12 minutos.
3. Se calienta progresivamente a 10 °C/min hasta los 250 °C.
4. Se mantiene a 250 °C durante 30 minutos.

5. Se calienta hasta 575 °C a razón de 20 °C/min.
6. Se mantiene a 575 °C durante 24 horas.
7. Se enfría hasta los 105 °C y mantiene esta temperatura hasta el apagado manual.

- Una vez finalizado el proceso de la mufla, se retiran los crisoles con la ayuda de las pinzas y los guantes aislantes.
  - Se depositan los crisoles en un desecador hasta que se enfríen.
  - Una vez enfriados, se pesan los crisoles y se anotan los valores.

Por diferencia de peso se calcula el contenido de ceniza en la holocelulosa obtenida de cada residuo analizado.

#### **4.4. Obtención de biogás a partir de residuos**

El objetivo de este apartado es el estudio del tipo y la cantidad de biogás que producen diferentes residuos. Los residuos estudiados son el bagazo de cerveza y la torta de Tártago.

Para realizar este estudio se lleva a cabo una digestión anaerobia con varios digestores, cada uno con diferentes proporciones de bagazo y torta. Las proporciones estudiadas son:

- ❖ 100 % bagazo.
- ❖ 70 % bagazo y 30 % torta.
- ❖ 70 % torta y 30 % bagazo.
- ❖ 100 % torta.

Por lo tanto, se montan 4 digestiones a la vez para estudiar cada uno de los casos. A su vez, se monta cada una de las digestiones por duplicado. Un digestor se va a utilizar para cuantificar la producción de biogás, mientras que el otro se utiliza para tomar muestras y analizarlas con el cromatógrafo de gases.

##### **4.4.1. Montaje de los biodigestores**

Para realizar la digestión anaerobia es necesario montar el equipo donde se va a realizar este proceso. Este equipo consta de:

- 8 recipientes de vidrio de 250 ml con tapa roscada.
- 8 recipientes de vidrio de 1 l.
- 2 botellones de 5 l de capacidad.

- Baño termostático.
- Mangueras y accesorios.
- Bomba de vacío.
- Anillas de plomo.
- Tapones de goma.
- Gas nitrógeno.
- Puntas de pipeteo.
- Válvulas de bola.
- Septum de goma.
- Agua destilada.

El esquema de montaje del biodigestor se muestra en la figura 4.11.

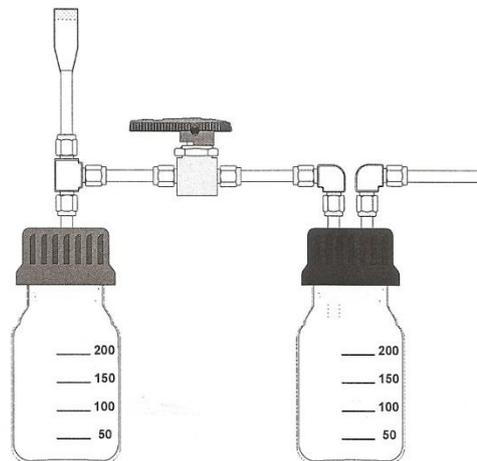


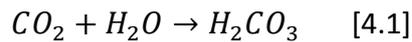
Figura 4.11: Diagrama del montaje del biodigestor

El recipiente situado a la izquierda se corresponde al biodigestor en cuestión. Éste va conectado a través de una válvula a otro envase tapado que contiene una disolución ácida, la cual se va desplazando hacia un tercero a través de una manguera a medida que se va produciendo el biogás. Todos disponen de un sistema de medida con papel milimetrado en la parte exterior para comprobar el cambio de volumen. Por lo tanto, este segundo recipiente sirve para registrar el volumen de gas producido.

A su vez, en el biodigestor se coloca una punta de pipeteo con un septum de goma para recoger muestras de biogás con la ayuda de una jeringuilla y analizarlas en el cromatógrafo. Este sistema sólo se coloca en los digestores destinados a recoger la muestra para analizarla.

El proceso para realizar el montaje de los biodigestores es el siguiente:

- En primer lugar, se agujerean las tapas roscadas de los recipientes que van a servir de biodigestores para posteriormente poder pasar las mangueras a través de las mismas. A su vez, también se hacen agujeros en los tapones de goma con exactamente el mismo diámetro de las mangueras para que no haya fugas de biogás a través de los mismos.
- Una vez realizado el paso anterior, se cortan los diferentes tramos de mangueras necesarios para realizar las diferentes conexiones pertinentes.
- Se prepara la disolución que va en los botes que utilizaremos para medir el volumen de biogás producido. Se prepara a partir de ácido clorhídrico y ha de tener un pH 5. Este valor de pH es necesario para que el CO<sub>2</sub> producido no se disuelva en el agua de la disolución según la reacción [4.1]:



Esta reacción es reversible y el pH ácido del medio desplaza la misma hacia la formación de CO<sub>2</sub>. De esta forma, al no disolverse el CO<sub>2</sub> producido en la disolución, se desplaza la misma y se contabiliza como parte del gas producido. De lo contrario, al disolverse no se observaría desplazamiento de la disolución y no se contabilizaría como gas producido.

- Se vierte esta disolución en el interior de los botes hasta enrasar con el 0 del papel milimetrado en la parte exterior.
- Se llena el baño termostático de agua destilada y se enciende, fijando la temperatura de 35°C.
- Se preparan los biodigestores. Para ello se vierten en primer lugar 30 g del residuo y 145 ml de agua destilada. Hecho esto se mide el pH de la disolución con la ayuda de un pHmetro.
- Una vez anotado el valor del pH se añaden 2,4 g de disolución NH<sub>4</sub>Cl, 5 ml de disolución búfer de pH=7 y 270 mg de CaCO<sub>3</sub>. Añadido esto, se mide de nuevo el pH de la disolución.

- Finalmente se añaden lentejas de NaOH para ajustar el pH a un valor de entre 7,9 y 8,2. Estos valores de pH son los óptimos para que se lleve a cabo la digestión anaerobia, tal y como se expuso en el apartado 2.6.3.2. de la introducción.
- Una vez finalizado lo anterior, se sellan los biodigestores con los tapones de goma y se cierran con la tapa roscada.
- Se colocan los biodigestores en el baño termostático y se le añaden unas anillas de plomo para mantenerlos estables en el agua destilada. Hecho esto, se conecta el sistema de mangueras y accesorios, incluidas las válvulas.
- Se conectan las mangueras de los biodigestores a una bomba de vacío para retirar el oxígeno del interior y establecer la atmósfera anaerobia para que se produzca el biogás deseado. Una vez alcanzado el vacío, se cierran las válvulas y se desconecta la bomba de vacío.
- Posteriormente se inyecta gas nitrógeno en el interior de los biodigestores. Para ello se conecta la toma de nitrógeno a las mangueras de los biodigestores y se abren las válvulas. Se realiza la inyección durante 10-15 minutos.
- Una vez inertizado el biodigestor se abren las válvulas para eliminar la sobrepresión del interior de los mismos y se conectan a los botes de medida tal y como se indica en la figura 4.11.

Desde ese momento se da por iniciado el proceso de digestión.

#### 4.4.2. Medida del volumen de biogás producido

Para analizar el volumen de biogás producido se realizan medidas cada 24 horas, 5 días a la semana. La medida se lleva a cabo con la ayuda del bote volumétrico conectado a los digestores. Observando diariamente la altura de líquido desplazado por el biogás producido,  $h$ , y conociendo el diámetro del bote,  $D$ , se puede calcular el volumen de biogás mediante la ecuación 4.2.

$$Volumen = \frac{\pi}{4} * D^2 * h \quad [4.2]$$

Con el tiempo, se observa que el volumen de gas producido es nulo. En ese instante es necesario realizar una reactivación del proceso de digestión. Para ello, se abren los biodigestores y se ajusta el pH entre 7,9 y 8,2 utilizando las lentejas de NaOH. Una vez reajustado el pH, se repite el proceso de vacío e inertización con nitrógeno explicado con

anterioridad y se reanuda el proceso de digestión anaerobia. En caso de que siga sin producirse biogás en los días próximos a la reactivación, se considera por finalizado el proceso. En la figura 4.12 se puede observar una imagen de los digestores ya montados.



Figura 4.12: Digestores montados

#### 4.4.3. Análisis de la composición del biogás

La composición del biogás, al igual que el volumen producido, se mide diariamente. El análisis de las muestras se lleva a cabo con una cromatografía de gases. Para ello se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A. En la figura 4.13 se puede observar una imagen del mismo.



4.13: Cromatógrafo de gases

Cabe destacar que este cromatógrafo posee dos columnas cromatográficas, una empacada y otra capilar para que pueda detectar CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> presentes en el biogás, además de otros compuestos. En la tabla 4.2 se muestran las condiciones de operación de dicho cromatógrafo. El equipo está conectado a un PC que tiene instalado el software de análisis y control "OpenLab CDS ChemStation". Este programa integra los picos correspondientes a cada compuesto del biogás generando el cromatograma correspondiente y especificando las áreas de cada compuesto y su correspondiente composición.

Para ello, primero se toma una muestra de 1 ml del biogás con la ayuda de una jeringuilla. Para tomar la muestra se cierra la válvula que conecta el biodigestor con su frasco volumétrico y se inyecta la jeringuilla en el septum del tapón del biodigestor.

Tabla 4.2: Condiciones de operación

Fase móvil	Helio
Inyector	Temperatura: 175 °C Presión: 9 psi Relación Split: 5:1 Volumen de inyección: 0,5 ml
Detector	Temperatura: 180 °C Caudal referencia: 36 ml/min Caudal "make up": 2 ml/min
Horno	Temperatura: 40 °C

El método empleado para realizar el análisis cromatográfico es el siguiente: se enciende el cromatógrafo y se carga el programa en el ordenador conectado al mismo, una vez cargado el programa correspondiente y cuando se alcanza la temperatura de operación, se inyectan 0,5 ml de la muestra a la vez que se presiona el botón de "Start" del cromatógrafo para realizar el análisis. El cromatograma resultante se guarda en formato pdf para su posterior estudio.

#### 4.4.4. Caracterización del residuo

Para esta parte de la investigación también se ha realizado una caracterización del residuo mediante un análisis de sólidos. Dicho análisis se realiza a las muestras previa la digestión y una vez finalizada la misma.

Para ello se toman 4 muestras por duplicado de 1 g cada una. Estas muestras han de tener las mismas 4 proporciones de bagazo y torta que los biodigestores, es decir:

- ❖ 1 g de bagazo.
- ❖ 0,7 g de bagazo y 0,3 g de torta.
- ❖ 0,7 g de torta y 0,3 g de bagazo.
- ❖ 1 g de torta.

Las muestras se colocan en un crisol previamente pesado y se introducen en una estufa con circulación de aire a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. Una vez pasado ese tiempo, se dejan enfriar en un desecador y se pesan los crisoles. La relación de peso entre la muestra tras el proceso de secado y antes del mismo se corresponde con el porcentaje de sólidos totales.

El siguiente paso es introducir las muestras en un horno de mufla a una temperatura constante de 500 °C durante 1 h. Finalizado este proceso, se dejan enfriar y se pesan las muestras. Los sólidos que permanecen se corresponden a los sólidos fijos, mientras que la diferencia entre el peso tras la estufa y el peso tras la mufla representa la cantidad de sólidos volátiles.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en este Trabajo de Fin de Grado, en el cual se ha realizado un estudio preliminar sobre la posibilidad de aprovechamiento de diferentes residuos agrícolas en Canarias junto con residuos industriales y de plantas silvestres, tales como: poda de viña, bagazo de cerveza, cáscara de *Jatropha Curcas* y semillas de tártago. En primer lugar, se realiza una estimación de la cantidad de estos residuos generados o que podrían generarse de futuros procesos industriales en Canarias, partiendo de diferentes fuentes bibliográficas y de datos obtenidos en estudios previos del grupo de investigación de Catálisis Heterogénea (CaHe).

Una vez realizada la estimación de la cantidad de residuos, se plantean dos posibles alternativas para su aprovechamiento: una es la obtención de holocelulosa a partir tanto de la poda del viñedo (sarmiento) procedente de dos zonas de la isla de Tenerife como de la cáscara de la *Jatropha Curcas*, con la cual podría obtenerse bioetanol; y otra la obtención de biogás a partir de semillas de tártago ya extraídas en el proceso de obtención de biodiésel y el bagazo procedente de la elaboración de cerveza.

### **5.1. Residuos generados en Canarias**

Tal y como se mencionó, previo a la realización experimental, con los residuos seleccionados para este trabajo de investigación se realiza una estimación de la cantidad que se genera. Por una parte, se realiza una búsqueda bibliográfica de la cantidad de sarmiento que se produce en la poda de la viña y la cantidad de bagazo producido en la industria cervecera, en las Islas Canarias. Por otro lado, se estima con la ayuda de estudios previos del grupo de investigación CaHe, tanto la cantidad de cáscara de *Jatropha Curcas* como la cantidad de semilla de Tártago, ambas producidas como residuos en el proceso de obtención de biodiesel. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada residuo.

#### **5.1.1. Poda de viña. Sarmiento**

Los datos proporcionados por la Consejería de Agricultura del Gobierno de Canarias, las oficinas de extensión agraria de los cabildos y el Instituto Canario de Estadística (ISTAC) indican que se generan 3 t de residuos procedentes del cultivo de viña por cada hectárea cultivada. Las hectáreas cultivadas de viña en las Islas Canarias son proporcionadas por el ISTAC. Estos

datos abarcan desde el año 2000 hasta el año 2012 y a partir de ellos se calcula la cantidad generada de residuos de la poda de viña por Isla y la total en Canarias. En la tabla A.1 del anexo A se presentan todos los datos por Isla, apreciándose que la isla de Tenerife es la que genera mayor cantidad de residuos de poda de viña.

En el gráfico 5.1 se puede observar una comparación de la cantidad producida de las podas de viña en toneladas por año en toda Canarias junto a la misma en la isla de Tenerife. A pesar de que se observa una disminución a partir del año 2009 en la generación de este residuo debido a la regulación del sector, la cantidad sigue siendo representativa, lo que motiva el estudio del aprovechamiento de este residuo en Canarias y sobre todo en la isla de Tenerife.

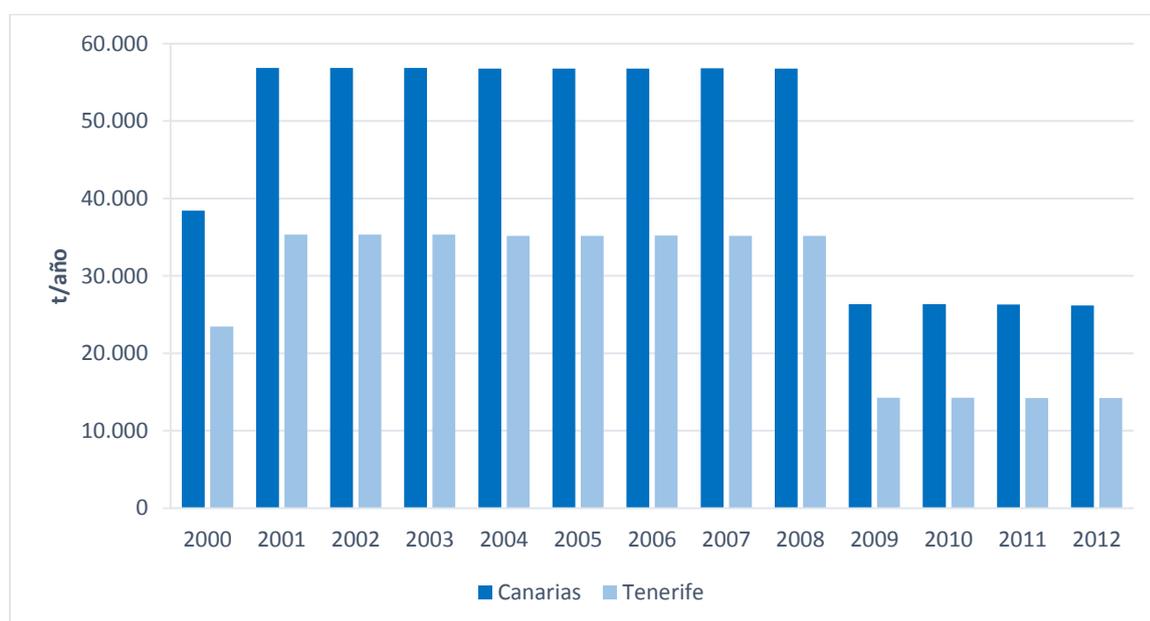


Gráfico 5.1: Producción de Podas de Viña

### 5.1.2. Cáscara de *Jatropha Curcas*

En cuanto a la cáscara de *Jatropha Curcas*, no es posible determinar la cantidad producida de este residuo, ya que depende de la cantidad cultivada y en Canarias, actualmente, no hay un registro de cultivos de *Jatropha Curcas*. Por lo tanto, para este caso, basados en estudios previos del grupo de investigación CaHe, se realizó en primer lugar un estimado, tomando los datos de producción de semilla, en condiciones óptimas de cultivo, por hectárea cultivada de un cultivo experimental que se encuentra en la isla de Fuerteventura con la finalidad de producir biodiesel a partir de estas semillas. A su vez, también se tomaron los datos del porcentaje de cáscara que se genera de esas semillas como residuo del proceso. Con estos datos se logra obtener una estimación de la cantidad que se genera de este residuo por cada

año de cosecha cuantificado para este cultivo experimental, lo que nos da una idea de cuánto residuo de cáscara de *Jatropha Curcas* se generaría en toneladas por cada hectárea cultivada. En la tabla 5.1 se presentan estos datos de la cantidad de cáscara generada de *Jatropha Curcas* desde el año 2010 hasta el 2013.

Tabla 5.1: Cantidad de cáscara generada de *Jatropha Curcas*

	Producción de semilla, (t/ha)	% cáscara	Cantidad de cáscara generada, (t/ha)
2010	0,23	37,66	0,09
2011	1,33	38,28	0,51
2012	1,35	39,79	0,54
2013	1,53	40,35	0,62

Como se observa en la tabla 5.1 a medida que aumenta el año del cultivo de *Jatropha Curcas* este va aumentando su producción de semilla tendiendo a estabilizarse después de los 5 años de cosecha, para el año 2013 se obtiene que en torno al 40% de la producción de semilla de *Jatropha Curcas* se corresponde a cáscara. Esto quiere decir, en base a estos resultados, que durante el proceso de producción de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas* se generarían aproximadamente 0,62 t/(año.ha) de residuos de cáscara, una cantidad suficiente para justificar un estudio para su aprovechamiento.

### 5.1.3. Torta de semilla de Tártago

La torta de semilla de Tártago utilizada en este trabajo es la que resulta como residuo después de que las semillas de Tártago son utilizadas en el proceso de extracción de aceite para la obtención de biodiesel. En este caso, a diferencia de las semillas de *Jatropha Curcas*, éstas son trituradas y extraídas junto con su cáscara. En la tabla 5.2 se presentan los valores promedios obtenidos en estudios previos del grupo de investigación CaHe para tres especies distintas de Tártago. Se muestran datos tanto del porcentaje de aceite obtenido como del porcentaje de torta de semilla de Tártago que se genera como residuo de la extracción. En este caso no se tienen valores experimentales de producción de semillas de Tártago en Canarias, ya que no es un cultivo, sino que es una planta que en Canarias crece de forma espontánea.

Se puede observar que entre un 67 y 74 % de la masa utilizada para la extracción del aceite de Tártago se genera como residuo una vez finalizado el proceso. Es por ello que encontrar una

forma de aprovechar este residuo sería de gran importancia debido a que esta especie crece con facilidad en las Islas Canarias y podría aprovecharse como cultivo energético.

Tabla 5.2: Torta de semilla de Tártago generada tras la extracción de biodiésel

Especie de Tártago	Aceite Extraído (%)	Torta después de Extracción (%)
Semilla Pequeña	25,96	74,04
Semilla Mediana	31,74	68,26
Semilla Grande	32,94	67,06

#### 5.1.4. Bagazo de Cerveza

El bagazo generado en la producción de cerveza es un residuo que siempre está presente en las islas Canarias debido a que la producción de cerveza es constante. Ésta se produce únicamente en las islas de Tenerife y Gran Canaria, con valores casi constantes todos los años. De esta producción de cerveza, se tiene constancia de que, aproximadamente, se generan 0,65 toneladas de bagazo por cada hectolitro de cerveza producido. En la tabla 5.3 se recoge la cantidad de bagazo obtenido tanto en la isla de Tenerife como de Gran Canaria y el total producido en Canarias.

Tabla 5.3: Cantidad de bagazo generado en Canarias

Año	Tenerife, t	Gran Canaria, t	Total Canarias, t
2015	8160,3	9767,4	<b>17927,7</b>

La cantidad total del residuo generado de bagazo de cerveza en las Islas Canarias, 18.000 t/año, no es tan elevado como otros restos agrícolas o industriales. Tal y como se ve reflejado en el gráfico 5.2, el bagazo representa menos del 5 % de la cantidad, por ejemplo, de rolo que se produce en las Islas Canarias, siendo éste el residuo con mayor producción y que ha sido utilizado en otros trabajos del grupo de investigación para su aprovechamiento. Sin embargo, esta cantidad de bagazo generado siempre está presente en Canarias como residuo y su aprovechamiento generaría beneficios en el proceso de producción de cerveza.

Tal y como se comentó anteriormente, tanto el rolo como los restos de tomate han sido utilizados en trabajos anteriores del grupo de investigación CaHe, para su estudio en la producción de biogás mediante digestión anaerobia. En este trabajo se han escogido la poda de viña y el bagazo de cerveza, además de las cáscaras de *Jatropha Curcas* y la Torta de semillas

de Tártago, para su valorización, por una parte, como ya se ha mencionado, para obtener holocelulosa a partir de los residuos de poda de viña y cáscara de *Jatropha Curcas* y, por otra, obtener biogás a partir del bagazo de cerveza y la Torta de semillas de Tártago. En los próximos apartados se mostrarán los resultados obtenidos en la valorización de estos residuos.

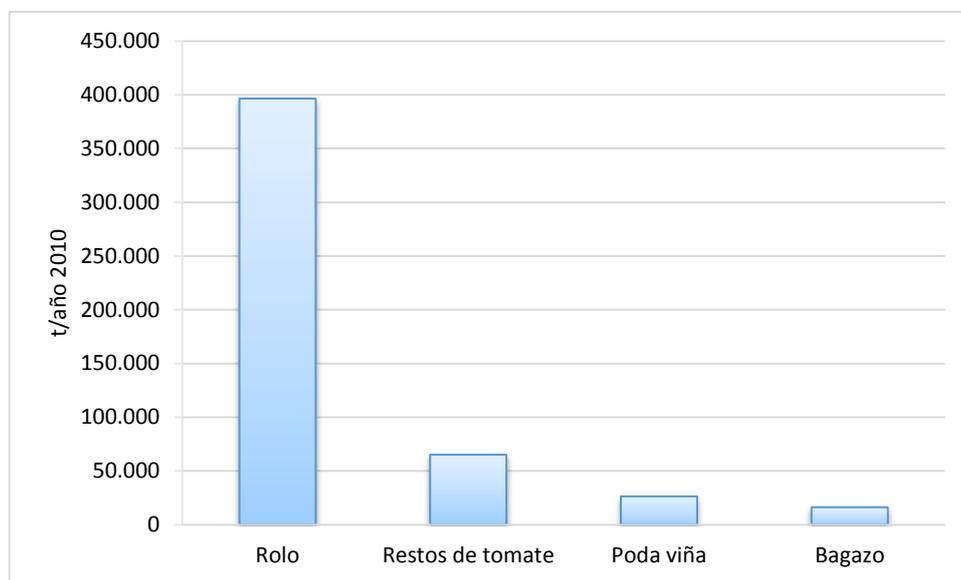


Gráfico 5.2: Residuos agrícolas en las Islas Canarias. Año 2011.

## 5.2. Proceso de separación de la holocelulosa a partir de residuos agrícolas

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en la separación de los componentes de los residuos analizados: poda de viña (sarmiento) de dos zonas distintas de la isla de Tenerife y cáscara de *Jatropha Curcas*, con la finalidad de obtener la cantidad de holocelulosa disponible en cada residuo. Este estudio se lleva a cabo en primer lugar por un análisis termogravimétrico y posteriormente por una separación química donde se logra cuantificar el contenido de humedad, sólidos extraíbles, lignina y holocelulosa, así como la cantidad de ceniza en la holocelulosa.

### 5.2.1. Composición de los residuos por análisis termogravimétrico

Tal y como se expone en el apartado 4.3.1 del desarrollo experimental, se realiza un análisis termogravimétrico (TGA) de los residuos estudiados para determinar su composición. A continuación, se muestran los resultados de dicho análisis para cada uno de los residuos. Estos resultados se obtienen a partir de los gráficos resultantes del análisis de TGA. Un ejemplo de este gráfico se encuentra en el gráfico A.1 del Anexo A. En él se muestran las diferentes etapas que componen el análisis por TGA. Cada etapa está delimitada por dos temperaturas y en cada

una de ellas se produce la descomposición de unos componentes en concreto. Cada etapa se identifica con la letra E seguido de un número y a continuación, se describe el rango de temperatura aproximado de cada etapa y el componente que se pierde en la misma:

- E0 (20 °C): inicio del análisis.
- E1 (<100 °C): principalmente eliminación de la humedad absorbida.
- E2 (100 – 250 °C): descomposición de los extraíbles.
- E3 (250 – 350 °C): predomina la descomposición de la hemicelulosa.
- E4 (350 – 500 °C): principalmente descomposición de celulosa y lignina.
- E5 (>500 °C): principalmente descomposición de lignina.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los residuos.

Tabla 5.4: Resultados TGA de los residuos estudiados

Etapa	Sar1		Sar2		CJ	
	Peso remanente, %	Porcentaje, %	Peso remanente, %	Porcentaje, %	Peso remanente, %	Porcentaje, %
Inicio	100	-	100	-	100	-
Humedad	96,51	3,49	92,26	7,74	92,19	7,81
Extraíbles	82,51	14	78,32	13,94	82,24	9,94
Hemicelulosa	39,72	42,79	38,5	39,82	50,94	31,3
Celulosa y lignina	28,6	11,12	28,53	9,96	36,59	14,35
Lignina	24,73	3,87	23,9	4,63	35,6	0,99
Ceniza	-	24,73	-	23,9	-	35,6

Se observa un porcentaje alto de pérdida de masa en la etapa E3, lo que indica que los residuos poseen en general entre un 30 y 40 % de hemicelulosa. Esto confirma que los residuos utilizados para este estudio presentan una composición en hemicelulosa y celulosa considerable, indicando así que son aptos para su aprovechamiento energético obteniendo biocombustibles a partir de esa celulosa y hemicelulosa, como, por ejemplo, etanol, o Green Diesel. Al comparar los diferentes residuos se observa que para el caso de los sarmientos las composiciones son similares para la hemicelulosa y superiores al compararlos con la *Jatropha Curcas*. También se observa que la cantidad de lignina es similar para los sarmientos y esta cantidad es menor que la obtenida para la *Jatropha Curcas*. Cabe destacar un alto contenido

en ceniza en todos los residuos estudiados, sobre todo en el caso de la cáscara de *Jatropha Curcas*, donde se obtiene un 35,6% de ceniza.

### 5.2.2. Caracterización por Infrarrojo

Todas las muestras, tanto los residuos originales como las fracciones de holocelusa obtenidas se caracterizaron mediante un análisis de infrarrojo, con el objetivo de confirmar la naturaleza de las mismas, el método utilizado para este análisis está descrito en el apartado 4.3.2.4 del desarrollo experimental. En los gráficos 5.3, 5.4 y 5.5 se muestran los espectros de IR obtenidos para las distintas muestras de holocelulosa y originales.

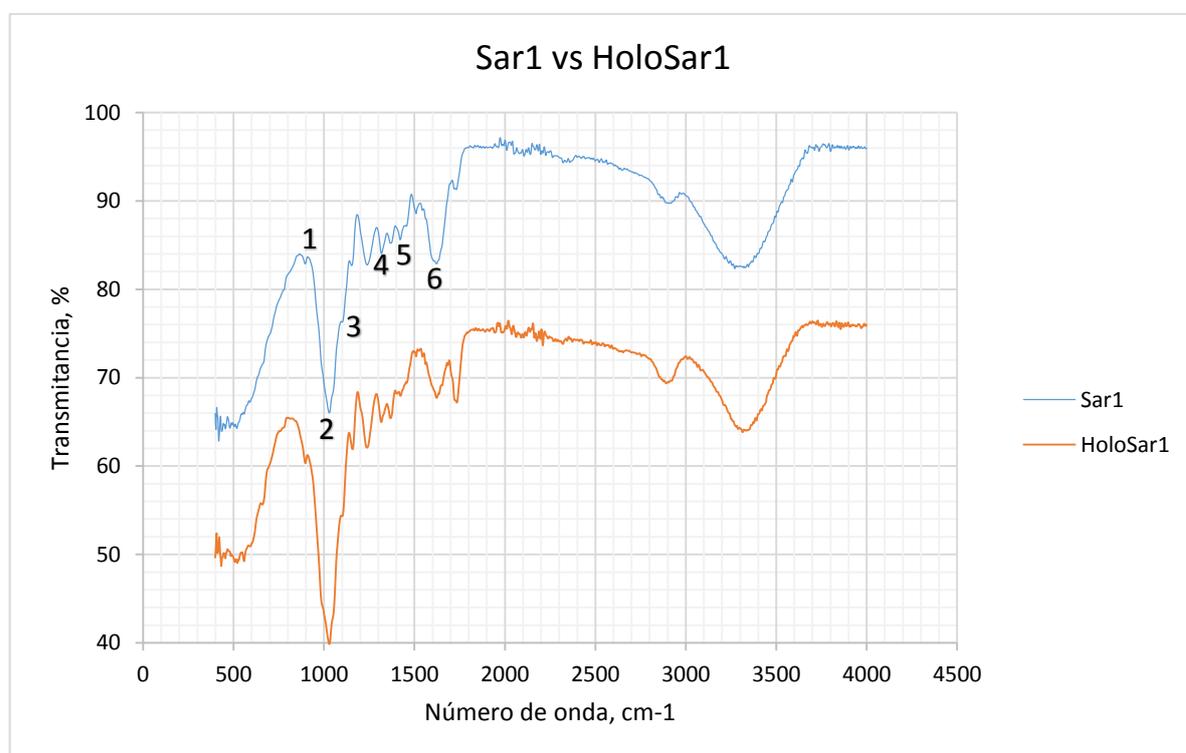


Gráfico 5.3: Análisis de IR del Sarmiento 1

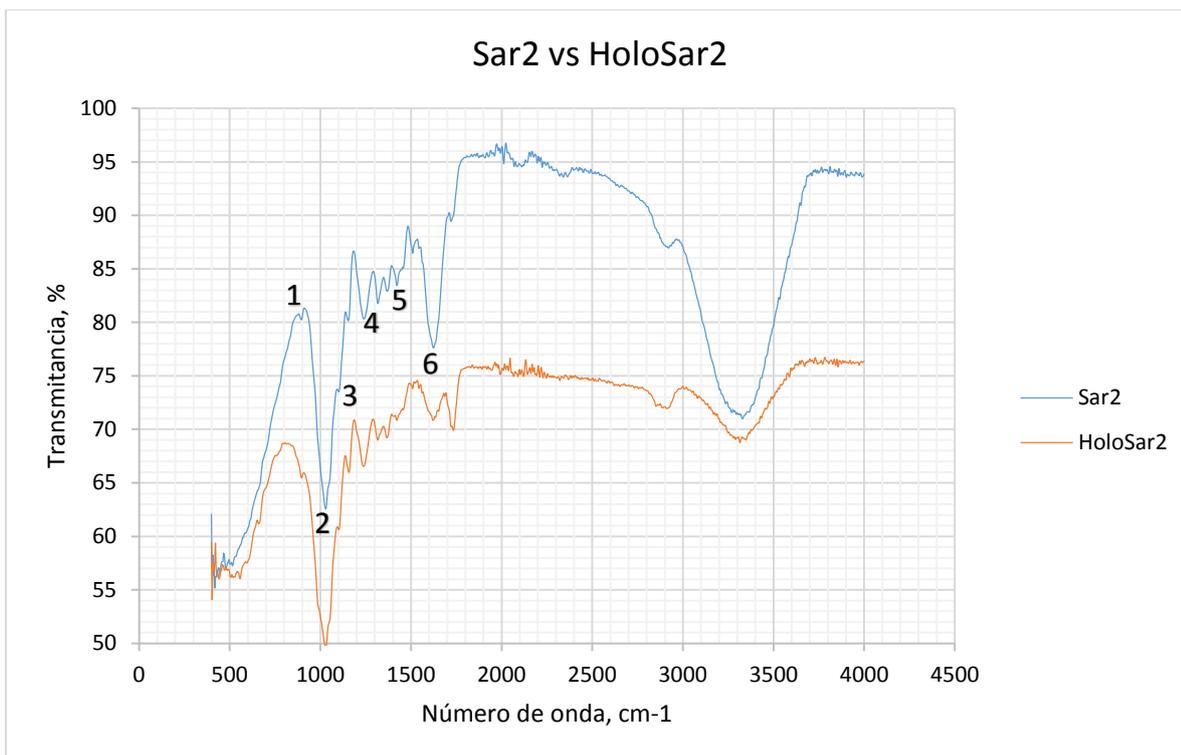


Gráfico 5.4: Análisis de IR del Sarmiento 2



Gráfico 5.5: Análisis de IR de la Cáscara de Jatropha

En general, no se observa una gran diferencia al comparar los residuos originales con las muestras separadas de holocelulosa, ni entre los diferentes residuos, a pesar de ser de

diferente naturaleza (Poda de viña y *Jatropha Curcas*), debido a que la biomasa mayoritariamente está compuesta de tres componentes: lignina, celulosa y hemicelulosa, que consisten principalmente en alquenos, ésteres, compuestos aromáticos, cetonas y alcoholes, con diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno. Se observa en todos los gráficos una serie de bandas que se repiten a la misma frecuencia, a  $900\text{ cm}^{-1}$  [1] se puede observar una pequeña banda la cual es característica de los enlaces  $\beta$ -glucosídicos entre las unidades de azúcar, indicando cierta cantidad de  $\beta$ -polisacáridos en la holocelulosa aislada (Gupta, S. et al., 1987; Bartolome, A.P. et al., 1995). La prominente banda a los  $1036\text{ cm}^{-1}$  [2] es característica de los enlaces C – OH y por otra parte, a  $1164\text{ cm}^{-1}$  [3] se produce otra banda que representa los enlaces C – O, C – O – C y los enlaces C – OH. Las bandas a  $1322$  [4] y  $1427\text{ cm}^{-1}$  [5] son características de enlaces C – H y enlaces de las moléculas OH (Kacurakova, M. et al., 1994; Kacurakova M., Mathlouthi, M., 1996). Finalmente, Las bandas a  $1600$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$  [6] son características de los dobles enlaces C=C y de sistemas aromáticos.

Para todos los análisis, en general, se observan las bandas características de los grupos funcionales presentes en la biomasa, la única diferencia apreciable entre el residuo original y la muestra de holocelulosa separada, son las bandas entre  $1600$  y  $1750\text{ cm}^{-1}$ , lo que puede deberse a la ausencia de la lignina en la holocelulosa.

### **5.2.3. Separación de la holocelulosa**

Una vez estudiada la composición de los residuos por TGA se procede a la obtención de la holocelulosa, por separación química de los diferentes componentes. Este proceso se lleva a cabo en varias etapas. En primer lugar, se elimina la humedad contenida en el sólido. Seguidamente se procede a la extracción de los sólidos más volátiles para, en último lugar, llevar a cabo un proceso de deslignificación, obteniendo como producto la holocelulosa. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los apartados.

#### **5.2.3.1. Contenido en humedad**

Previo al proceso de extracción se lleva a cabo el secado de las muestras para eliminar la humedad que presentan y posteriormente una molienda, tal y como se describe en el apartado 4.3.2.1. del desarrollo experimental.

El objetivo de llevar a cabo este secado es, por una parte, preparar la muestra para su posterior molienda y extracción, y, por otro lado, estudiar el contenido de humedad que

presentan las mismas. Este contenido de humedad se calcula utilizando la ecuación [5.1] que se muestra a continuación:

$$\% \text{ humedad} = \frac{PI - PF}{PI} * 100 \quad [5.1]$$

Donde *PF* es el peso de la muestra una vez realizado el secado y *PI* es el peso de la muestra antes del mismo. Para cada una de las muestras se realizan 4 medidas. En la tabla 5.5 se presentan los porcentajes de humedad obtenidos para cada una de las muestras y en la Tabla A.2 del anexo A se encuentran los datos completos recogidos en este apartado.

Tabla 5.5: Porcentaje de humedad de las distintas muestras

Muestra	Experimento	% Humedad
SAR1	1	40,46
	2	39,36
	3	40,15
	4	45,39
SAR2	1	40,86
	2	40,51
	3	40,39
	4	38,26
CJ	1	12,23
	2	12,14
	3	12,19
	4	12,11

A continuación, en el gráfico 5.6 se comparan los valores promedio del contenido humedad de cada muestra.

Como se puede observar, la cáscara de *Jatropha Curcas* es el residuo que presenta el menor contenido de humedad con un valor de  $12,17 \pm 0,05$  %, lo que es de esperar debido a su naturaleza. En cuanto a las muestras de sarmiento, ambas presentan un contenido de humedad similar entre ellas, para Sar1 se obtiene un valor de  $41,34 \pm 2,74$  % y para Sar2  $40,00 \pm 1,18$  %, lo que nos indica que el contenido de humedad es prácticamente independiente de la zona de cultivo, debido quizás a la cercanía de las zonas y a que la fecha de recogida y procesado del residuo fue la misma.

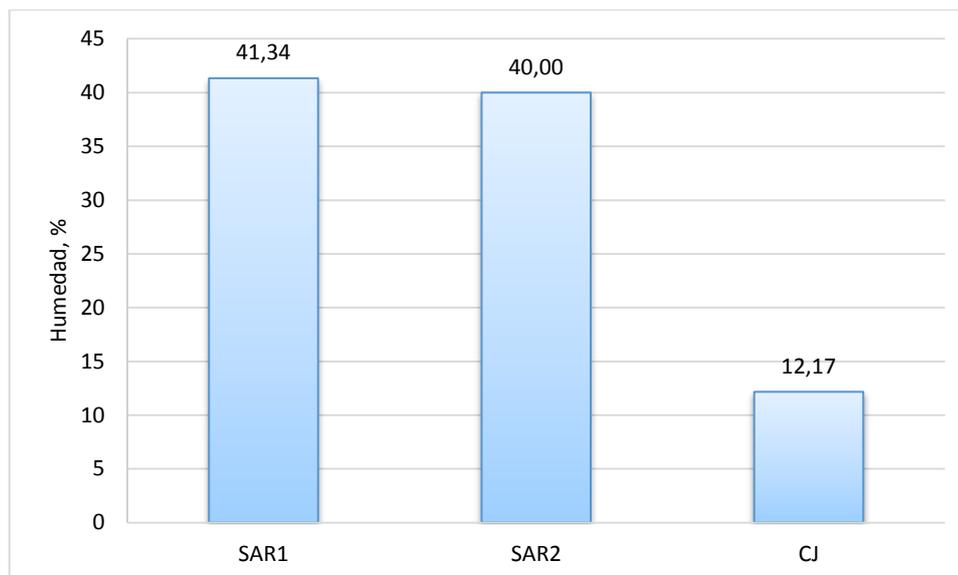


Gráfico 5.6: Contenido de humedad para cada muestra

### 5.2.3.2. Contenido en extraíbles

El siguiente paso en el proceso de deslignificación es la eliminación de los sólidos extraíbles. Para ello se llevan a cabo dos extracciones con dos disolventes diferentes: una primera extracción con acetona y otra posterior con agua destilada. Este procedimiento fue escogido debido a que en estudios previos del grupo de investigación CaHe, se concluyó que este era el método más viable para la eliminación de los sólidos extraíble y se detalla en el apartado 4.3.2.2. del desarrollo experimental. Conociendo el peso de la muestra antes y después del proceso de extracción, se puede determinar la cantidad de sólidos extraídos.

A continuación, se muestra en la tabla 5.6 la cantidad de sólidos extraídos en cada una de las etapas y en cada residuo.

Tabla 5.6: Sólidos extraíbles

	Residuo	Masa, g	Sólidos extraíbles, g
Masa inicial	Sar1	250,01	-
	Sar2	250,02	-
	CJ	250	-
Masa tras extracción con acetona	Sar1	245,54	4,47
	Sar2	243,52	6,5
	CJ	243,36	6,64
Masa tras extracción con agua	Sar1	209,99	35,55
	Sar2	211,48	32,04
	CJ	219,47	23,89

De la suma de los extraíbles obtenidos en ambas extracciones se obtiene el gráfico 5.7 En él se presenta la masa total de extraíbles obtenida para cada residuo estudiado junto al porcentaje que representa en relación a la muestra inicial en base seca

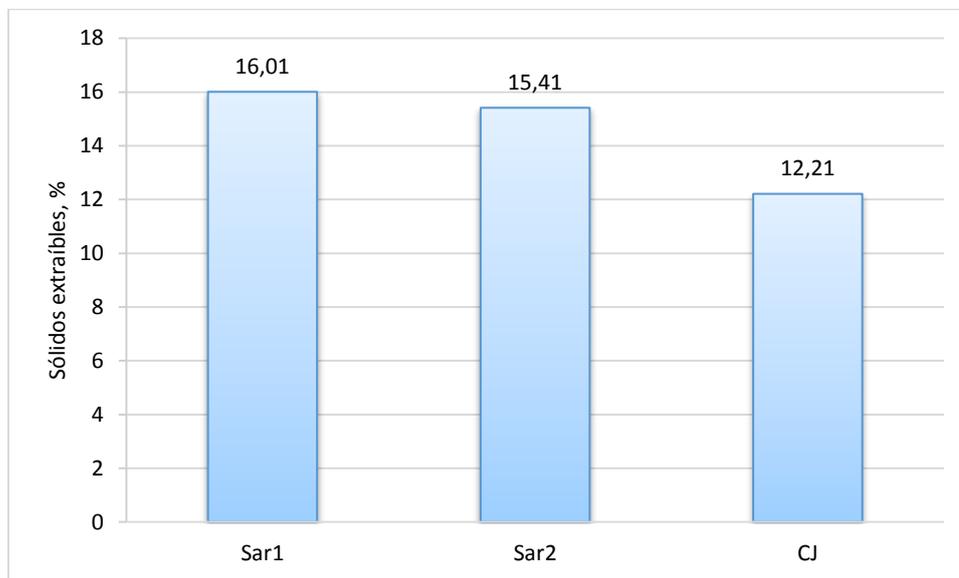


Gráfico 5.7: Porcentaje de extraíbles

En la gráfica 5.7 se puede observar que ambas muestras de sarmiento presentan un porcentaje de sólidos extraíbles similar (cerca del 16%), indicándonos nuevamente que ambos sarmientos tienen características similares independientemente de la zona de recogida. Sin embargo, la cáscara de *Jatropha Curcas* presenta un valor algo inferior (12 %), debido a su diferente naturaleza.

### 5.2.3.3. Contenido en holocelulosa

Una vez eliminados los sólidos extraíbles, se procede a la eliminación de la lignina presente en los residuos, por medio de un proceso de deslignificación según el procedimiento descrito en el apartado 4.3.2.3 del desarrollo experimental, logrando así separar la holocelulosa (hemicelulosa+celulosa) de la lignina. En la tabla 5.7 se presentan los porcentajes de holocelulosa y lignina, que es la diferencia a 100, obtenidos para cada fracción realizada. Los datos restantes se encuentran en la tabla A.3 del Anexo A. Para este apartado se calculan los porcentajes de igual manera que en el anterior. Así, el porcentaje de holocelulosa será el contenido en hemicelulosa y celulosa, obtenido por diferencia entre la masa de la muestra inicial y la muestra una vez deslignificada.

Tabla 5.7: Porcentaje de holocelulosa y lignina en la fracción sin extraíbles

Muestra	Experimento	% Holocelulosa	% Lignina
SAR1	1	52,50	47,50
	2	56,88	43,12
	3	52,00	48,00
SAR2	1	50,78	49,22
	2	53,38	46,63
	3	53,47	46,53
	4	60,75	39,25
CJ	1	56,50	43,50
	2	67,69	32,31
	3	61,31	38,69

En el gráfico 5.8 se comparan los valores promedios del porcentaje de holocelulosa para cada residuo estudiado.

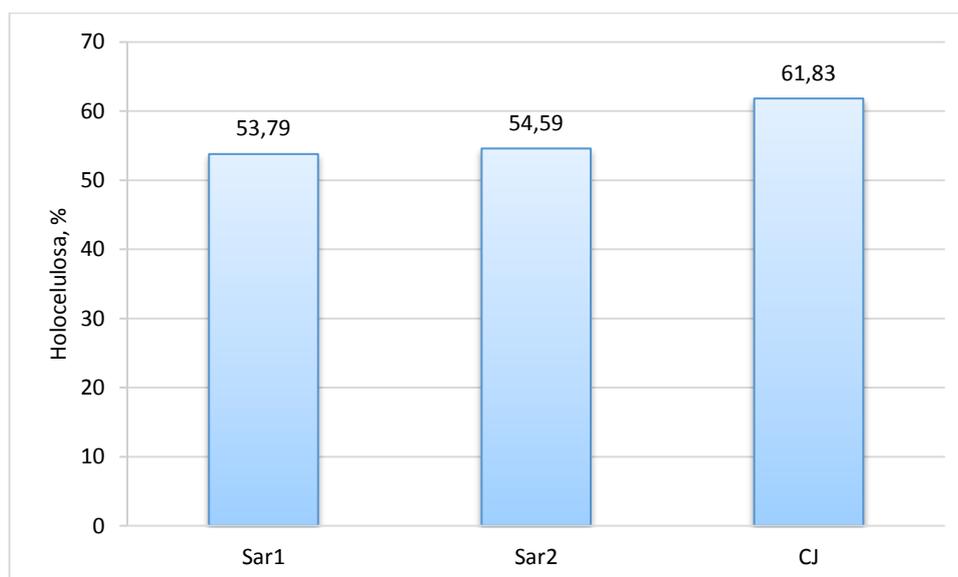


Gráfico 5.8: Porcentaje de holocelulosa

Los valores de porcentaje de holocelulosa promedios de todas las muestras superan el 50 %, lo que es de gran interés para el objetivo de este trabajo de investigación, debido a que la holocelulosa como se ha mencionado puede convertirse en energía, por ejemplo, en etanol. Por lo tanto, todos estos residuos podrían aprovecharse para la obtención de energía a partir de su holocelulosa. Una vez más no se observa una gran diferencia entre los sarmientos a pesar de no ser de la misma zona, obteniéndose para Sar1 un valor de  $53,79 \pm 2,68$  % y para Sar2  $54,96 \pm 4,29$  %. La cáscara de *Jatropha Curcas* posee un valor superior al sarmiento con un valor de  $61,83 \pm 5,61$  % de holocelulosa, demostrando así que a pesar de su naturaleza

diferente al sarmiento este residuo tiene un gran potencial para ser aprovechado en la obtención de energía a partir de la holocelulosa, aunque se presume que este valor no es tan alto debido a que durante la experimentación se observó que el proceso de deslignificación fue menos efectivo para la cáscara de *Jatropha Curcas*.

#### 5.2.3.4. Contenido de ceniza en la holocelulosa

En el apartado anterior se determinó el porcentaje en holocelulosa de los residuos estudiados. Sin embargo, esta holocelulosa contiene a su vez cierta cantidad de cenizas. Con el fin de determinar dicho contenido en cenizas y así obtener la cantidad de holocelulosa real que se obtiene del proceso de separación, se realiza un análisis de las muestras de holocelulosa obtenidas tal y como se describe en el apartado 4.3.2.5 del desarrollo experimental.

El porcentaje en cenizas se calcula aplicando el mismo principio que la ecuación [5.1]. Se realizan tres medidas para cada muestra, en la tabla 5.8 se presentan los porcentajes de ceniza encontrados para cada residuo. Todos los datos necesarios para el cálculo del porcentaje de ceniza se encuentran en la Tabla A.4 del Anexo A.

Tabla 5.8: Porcentaje en cenizas de la fracción holocelulosa

Muestra	Experimento	% ceniza
Sar1	1	1,00
	2	2,00
	3	1,00
Sar2	1	2,00
	2	2,00
	3	3,00
CJ	1	4,00
	2	5,00
	3	4,00

En promedio para el Sar1 se obtiene un valor de ceniza de  $1,33 \pm 0,01$  %, para Sar2  $2,33 \pm 0,01$  % y para CJ  $4,33 \pm 0,01$  %. En el gráfico 5.9 se presenta una comparación del contenido de ceniza en la holocelulosa obtenida en promedio de cada residuo. Se observa que la cáscara de *Jatropha Curcas* posee un porcentaje en cenizas mayor en su fracción de holocelulosa, que la de los residuos de poda de viña. Este mayor porcentaje puede deberse en parte a la presencia de lignina en la holocelulosa debido a un proceso de deslignificación incompleto. Debido a que la mayor parte de la ceniza está presente en la lignina, por lo tanto, el porcentaje de ceniza puede verse incrementado en este caso. Por otra parte, el Sar2 presenta un mayor contenido

en ceniza que el Sar1, observándose para el caso del contenido de ceniza una diferencia según la zona de recogida.

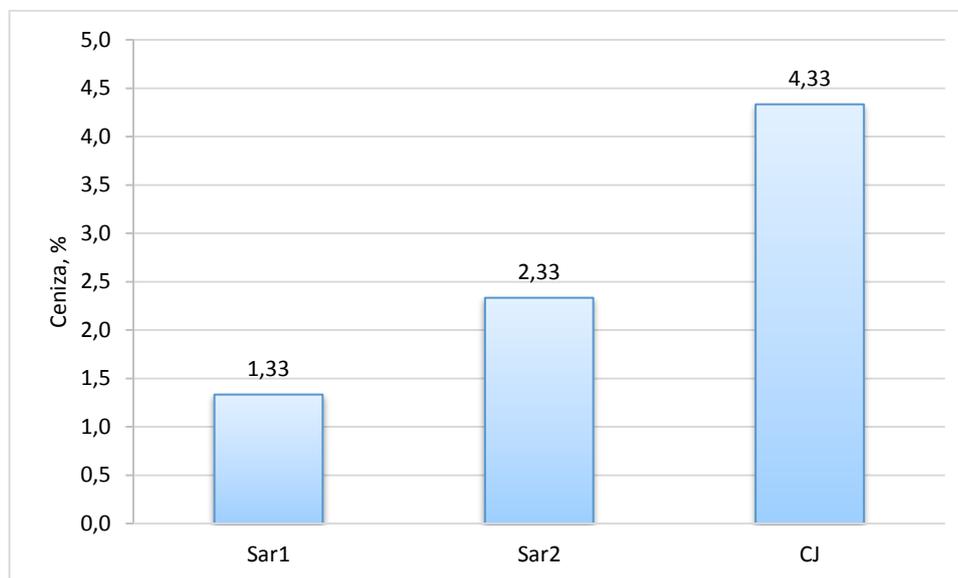


Gráfico 5.9: Contenido en ceniza de la fracción holocelulosa

#### 5.2.4. Comparación de los resultados obtenidos

Una vez determinado el porcentaje de extraíbles, holocelulosa, lignina y cenizas se puede establecer una composición total de los componentes de cada residuo estudiado. Primeramente, en la tabla 5.9 se muestra la composición en base seca de los residuos teniendo en cuenta que las cenizas se encuentran distribuidas en las dos últimas fracciones.

Tabla 5.9: Composición en base seca de los residuos con cenizas

	Sar1, %	Sar2, %	CJ, %
Sólidos extraíbles	16,01	15,51	12,21
Holocelulosa	45,18	46,13	54,28
Lignina	38,81	38,36	33,51

La cáscara de *Jatropha Curcas* parece ser la que más holocelulosa contiene con más de un 50 % de composición, aunque se pudo comprobar mediante el análisis por TGA que este porcentaje es menor teniendo en cuenta el contenido en hemicelulosa y celulosa. Este porcentaje ligeramente superior podría deberse a la presencia de lignina en la holocelulosa debido a que no se eliminó por completo en el proceso de deslignificación, tal y como se

observó experimentalmente en las muestras de holocelulosa por su color. Para verificar que es así, habría que realizar una segunda deslignificación o utilizar una mayor cantidad de reactivos durante la misma. Debido a esto, no se determinó con exactitud el contenido de holocelulosa, lignina y cenizas en la cáscara de *Jatropha Curcas*, ya que la muestra utilizada para determinar el porcentaje de cenizas presentes en la holocelulosa contiene, además, lignina.

A partir de los datos de la tabla 5.9, se calcula la composición total teniendo en cuenta el contenido en cenizas. Debido a que las cenizas están contenidas principalmente en la lignina, se puede determinar el porcentaje de holocelulosa y lignina real conociendo el porcentaje de ceniza total del residuo y el que está presente en la holocelulosa. El porcentaje total se obtuvo en el análisis del residuo por termogravimetría, mientras que la ceniza presente en la holocelulosa se determinó en el apartado anterior. En la tabla 5.10 se muestra la composición total de los residuos de poda de viña.

Tabla 5.10: Composición de los residuos

	Sar1, %	Sar2, %	CJ, %
Sólidos extraíbles	16,01	15,51	12,21
Holocelulosa	44,58	45,05	48,41
Lignina	13,79	13,53	0,76
Ceniza	25,62	25,91	38,62

Los dos sarmientos utilizados presentan una composición muy similar, tal y como se ha comentado en apartados anteriores, y hay que tener en cuenta que los resultados obtenidos para la Jatrofa habrá que comprobarlo en una investigación posterior probando con tiempo de deslignificación más largo.

Por lo tanto, todos los residuos estudiados presentan un contenido de holocelulosa significativo para ser aprovechados obteniendo energía a partir de ellos, consiguiendo valorizarlos. Uno de estos procesos de valorización podría ser la obtención de etanol a partir de ellos como se muestra en el siguiente apartado.

### 5.2.5. Estimación de la producción de etanol a partir de residuos lignocelulósicos

A partir de los resultados expuestos en el apartado anterior, se puede hacer una estimación de la producción de etanol que se podría obtener a partir de los residuos estudiados. Tomando

como ejemplo el residuo de cáscara de *Jatropha Curcas*. Tal y como se ve reflejado en la tabla 5.10, dicho residuo presenta una composición en holocelulosa (hemicelulosa y celulosa) del 48,41 %, a partir de los cuales se puede obtener etanol mediante fermentación con una eficacia del 51 % (García, C., 2009). Por lo tanto, la cantidad teórica de etanol que se podría obtener a partir de la cáscara de *Jatropha Curcas* viene determinada por la ecuación [5.2]:

$$E(g) = R(g) * \frac{P(\%)}{100} * 0,51 \quad [5.2]$$

Donde E es la masa de bioetanol producida, en gramos, R es la masa de residuo de cáscara de *Jatropha Curcas* de la cual se parte inicialmente, en gramos, y P es el porcentaje de holocelulosa que contiene el residuo. Por lo tanto, para producir 1000 l de etanol (789 kg), se necesitarían, aproximadamente, 3195 kilogramos de residuo de cáscara de *Jatropha*.

De la misma manera, se podría hacer una estimación de la cantidad de bioetanol que se puede obtener a partir de los otros residuos estudiados sustituyendo el valor de porcentaje de holocelulosa por el correspondiente al residuo en cuestión (Sar1 y Sar2). En la tabla 5.11 se muestra dicha estimación para cada residuo, utilizando la ecuación [5.2] y los valores de porcentaje de holocelulosa obtenidos para cada residuo.

Tabla 5.11: Estimación para la producción de 1000 L etanol

Muestra	Holocelulosa, %	Residuo necesario, kg
Sar1	44,58	3470
Sar2	45,05	3434
CJ	48,41	3195

Esto nos da una idea de valorización de diferentes residuos, ya que se lograría obtener energía a partir de ellos, disminuyendo así los problemas de su eliminación y generando un producto con un valor añadido como el bioetanol o el Green Diesel, además de contribuir con el medio ambiente.

### 5.3. Obtención de biogás a partir de residuos

Como se ha mencionado, otra vía de valorización de residuos es la obtención de biogás mediante digestión anaerobia y dependiendo de la composición del biogás obtenido, se podría utilizar directamente como energía, o como materia prima para obtener BioDME. En

este apartado se van a describir los resultados correspondientes al estudio preliminar de la obtención de biogás a partir de los diferentes residuos estudiados.

### 5.3.1. Estudio de los cambios de pH

Para el estudio de la obtención de biogás como se ha mencionado se han escogido dos residuos: torta de semilla de Tártago y Bagazo de cerveza, a partir de ellos se preparan 4 muestras mezclando ambos residuos en diferentes proporciones:

- 100 % B: muestra con 100 % de bagazo.
- 70 % B: muestra con 70 % de bagazo y 30 % de torta.
- 100 % T: muestra con 100 % de torta.
- 70 % T: muestra con 70 % de torta y 30% de bagazo

Durante la preparación de los digestores, se llevan a cabo varias medidas de pH, tal y como se describe en el apartado 4.4.1. del desarrollo experimental. La primera medida se realiza tras añadir al digestor los 30 g de residuo y 145 ml de agua destilada (pH1), luego se añaden 2,4 g de disolución NH<sub>4</sub>Cl y 270 mg de CaCO<sub>3</sub> y se realiza otra medición del pH (pH2). Finalmente, se realiza una tercera y última medida de pH (pH3) tras añadir lentejas de NaOH para ajustar el valor del mismo. Dicho valor de pH debe estar entre 7,9 y 8,2 para que se den las condiciones óptimas de operación. En la tabla 5.12 se pueden observar los valores medios del pH obtenido en cada etapa de la preparación de los biodigestores, y en tabla A.5 del Anexo A se muestran todos los valores obtenidos de pH.

Tabla 5.12: Valores del pH durante la preparación de los biodigestores

	pH1	pH2	pH3
100% B	6,44	6,54	8,53
100% T	5,98	6,20	8,64
70% B	6,19	6,41	8,21
70% T	6,04	6,30	8,18

El pH inicial cuando se utiliza la torta de semilla tártago ya extraída suele ser un poco menor que para el caso del bagazo, pero al ajustarlo se llega en todos los casos al pH óptimo para que se lleve a cabo el proceso de digestión anaeróbica. Transcurridas dos semanas desde el inicio del proceso, se observa que en la mayoría de los residuos utilizados la producción de biogás se detiene debido a la disminución del pH en el medio, ocasionando una inhibición de las bacterias que transforman la materia en biogás, tal y como se ve en el próximo apartado.

En ese momento, se realiza la reactivación del proceso mediante un ajuste del pH al valor óptimo de operación. En la tabla 5.13 se muestran los valores promedios del pH antes y después de realizar la reactivación y en la tabla A.6 del Anexo A los datos completos.

Tabla 5.13: Medidas de pH en la reactivación

	pH antes de la reactivación	pH tras reactivar
100% B	6,03	8,40
100% T	6,25	8,73
70% B	6,65	8,43
70% T	6,63	8,44

Se observa cómo, transcurridas dos semanas desde el inicio del proceso, el valor del pH desciende notablemente en todos los sistemas. Este descenso, como se menciona, provoca que las condiciones en las que se lleva a cabo la digestión no sean las óptimas, por lo que la producción de biogás se ve afectada. Una vez restablecido el pH óptimo, se reanuda el proceso y se contabiliza de nuevo el biogás producido. A continuación, se presentarán los resultados obtenidos en la obtención de biogás antes y después de reactivar.

### 5.3.2. Influencia del Tipo de residuo en la Producción de biogás

Una vez iniciado el proceso de digestión, se lleva a cabo la cuantificación del volumen de biogás producido diariamente, a la misma hora, en cada uno de los digestores. Seguidamente se mostrarán los resultados obtenidos para cada uno de los digestores, que consisten en una relación del volumen de biogás acumulado producido en relación a la masa de residuo (L/kg) frente al tiempo transcurrido del proceso expresado en días, según el procedimiento descrito en el apartado 4.4.2 del desarrollo experimental.

Los resultados se presentan en gráficos, donde se muestran como puntos los datos experimentales y como línea continua la correlación que más se ajusta a los mismos, separando mediante una línea roja los resultados correspondientes al período anterior a la reactivación y los obtenidos una vez reactivados los digestores. Los datos utilizados para realizar estos gráficos se encuentran en la tabla B.4 del anexo B.

➤ **100 % Bagazo**

Los valores obtenidos de la producción de biogás para este residuo de 100% Bagazo se muestran en el gráfico 5.10. Tanto los datos correspondientes al período anterior a la reactivación como al posterior se ajustaron de acuerdo a la ecuación [5.3]:

$$y = \frac{a}{1+b*x^c} \quad [5.3]$$

Donde a, b y c son constantes y sus valores se encuentran en la tabla 5.14.

Tabla 5.14: Constantes de la correlación [5.3] para 100 % Bagazo

	Antes de reactivar	Tras reactivar
a	8,55	0,44
b	304,33	0,022
c	-4,21	-4,29

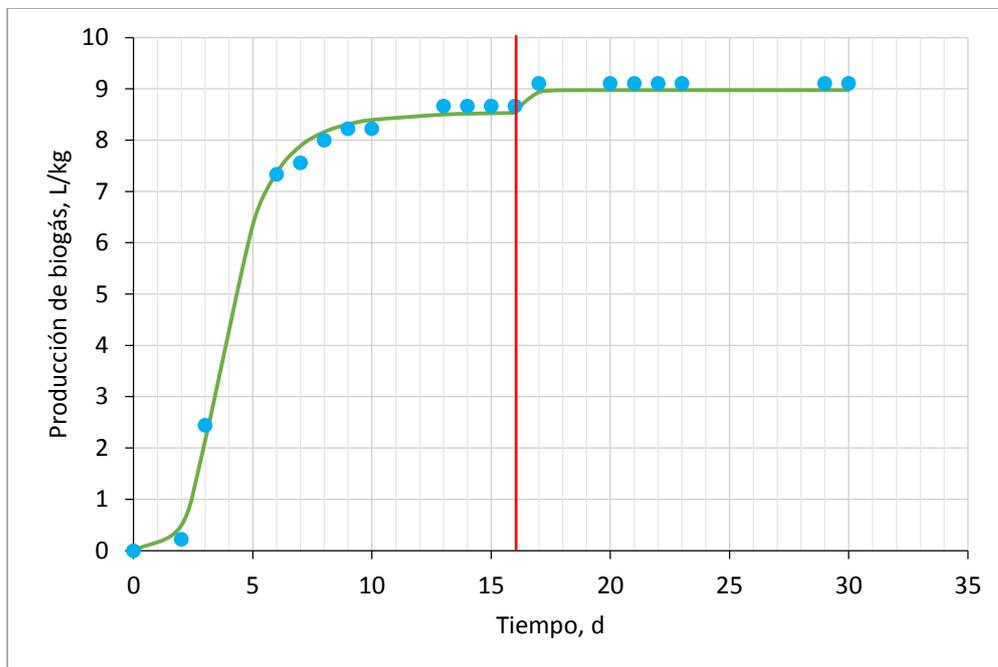


Gráfico 5.10: Producción de biogás 100% bagazo

Se puede observar un pequeño período de inactividad al inicio del proceso, no existiendo producción alguna hasta transcurridos aproximadamente unos 2 o 3 días, luego de los cuales

se observa una activación del sistema obteniéndose una mayor producción de biogás. Casi toda la producción de biogás se lleva a cabo entre el día 2 y 10. Posteriormente, esta producción disminuye progresivamente hasta que se mantiene constante a los 15 aproximadamente, donde el sistema deja de producir, obteniéndose una producción final para este residuo de 8,67 L/kg. Una vez reactivado el sistema, se observa una pequeña producción de biogás durante el día posterior a la reactivación, pero ésta es nula los días posteriores hasta el final del proceso, llegando a un valor de la producción total acumulada de 9,11 L/kg después de reactivar.

➤ **Mezcla 70 % Bagazo y 30 % Torta.**

Para esta mezcla de residuos se observa un comportamiento atípico de los datos experimentales, como se muestra en el gráfico 5.11, donde desde el inicio del proceso la producción de biogás incrementa para luego disminuir de forma progresiva hasta el día 10, donde ocurre una reactivación espontánea del sistema, aumentando de nuevo la producción de forma exponencial. En este caso se lleva a cabo la reactivación al mismo tiempo que los otros digestores, aunque no se observe un período de inactividad como tal. Se realizó de esta forma para estudiar los efectos de la reactivación por igual en todos los digestores.

Debido a la existencia de este comportamiento atípico comentado anteriormente, se utilizan dos ecuaciones para ajustar los datos experimentales. Por una parte, se utiliza la ecuación [5.3] para los datos anteriores a los 10 días y los posteriores a la reactivación. Las constantes en este caso son las mostradas en la tabla 5.15.

Tabla 5.15: Constantes de la correlación [5.3] para 100 % Bagazo

	Hasta el día 10	Tras reactivar
a	3,43	2,07
b	3,07	9,44
c	-1,41	-1,86

Por otra parte, para los datos comprendidos entre el período entre el día 10 y el 16, estos se ajustan a una ecuación exponencial [5.4]:

$$y = 1,097 * e^{0,103*x} \quad [5.4]$$

En el gráfico 5.11 se muestran los ajustes de la ecuación [5.3] con líneas continuas y el ajuste de la ecuación [5.4] con una línea discontinua. Observamos que se obtiene para esta mezcla de residuo un valor de 5,78 L/kg de biogás producido.

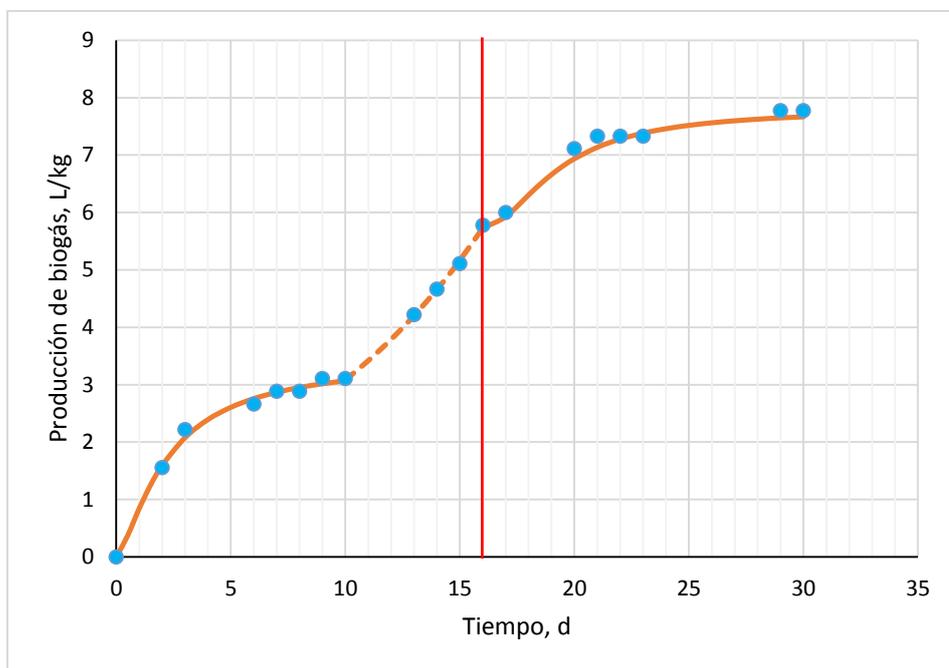


Gráfico 5.11: Producción de biogás 70% bagazo 30% torta

Tras la reactivación se observa un incremento considerable en la producción de biogás, logrando llegar a un valor de 7,78 L/kg. Sin embargo, dado el comportamiento observado en los días anteriores, este valor podría deberse a la tendencia normal del proceso, aunque el valor del pH indicaba que las bacterias debían estar inactivas.

#### ➤ **100 % Torta**

Para este residuo el ajuste de los datos experimentales se lleva a cabo de igual manera que en las mezclas anteriores mediante la ecuación [5.3] antes y después de reactivar. Las constantes para este ajuste se corresponden con las mostradas en la tabla 5.16.

Tabla 5.16: Constantes de la correlación [5.3] para 100 % Torta

	Antes de reactivar	Tras reactivar
a	11,17	3,93
b	2,08	5,62
c	-0,89	-0,83

Los datos experimentales junto al ajuste correspondiente se representan a continuación en el gráfico 5.12.

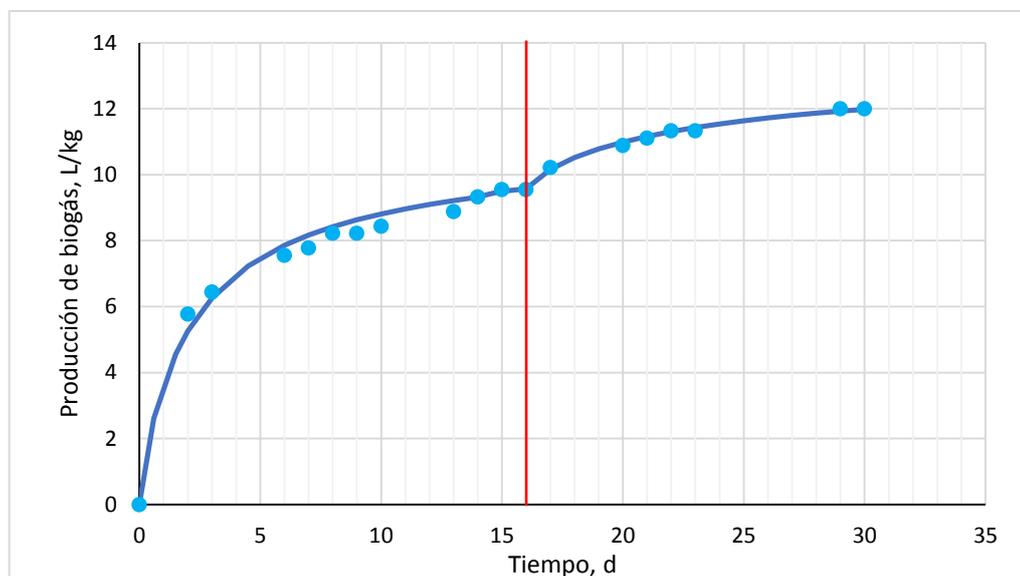


Gráfico 5.12: Producción de biogás 100% torta

Para el caso del digestor con residuo de torta 100%, se observa producción desde el inicio siendo mayor la velocidad de producción al comienzo del proceso, para luego seguir aumentando más lentamente hasta permanecer constante unos días antes de la reactivación. Una vez reactivado, se observa un ligero crecimiento hasta el final del proceso. La cantidad de biogás producido por este residuo alcanza un valor de 9,56 L/kg antes de reactivar y 12,00 L/Kg iniciada la reactivación.

➤ **Mezcla 70 % Torta y 30 % Bagazo**

Al igual que en casos anteriores, los datos experimentales se ajustan a la ecuación [5.3], obteniendo en este caso las constantes que se muestran en la tabla 5.17.

Tabla 5.17: Constantes de la correlación [5.3] para 70 % Torta y 30 % Bagazo

	Antes de reactivar	Tras reactivar
a	10,91	1,48
b	2,19	63,35
c	-0,59	-2,39

En el gráfico 5.13 se observan los resultados obtenidos para esta mezcla de residuos.

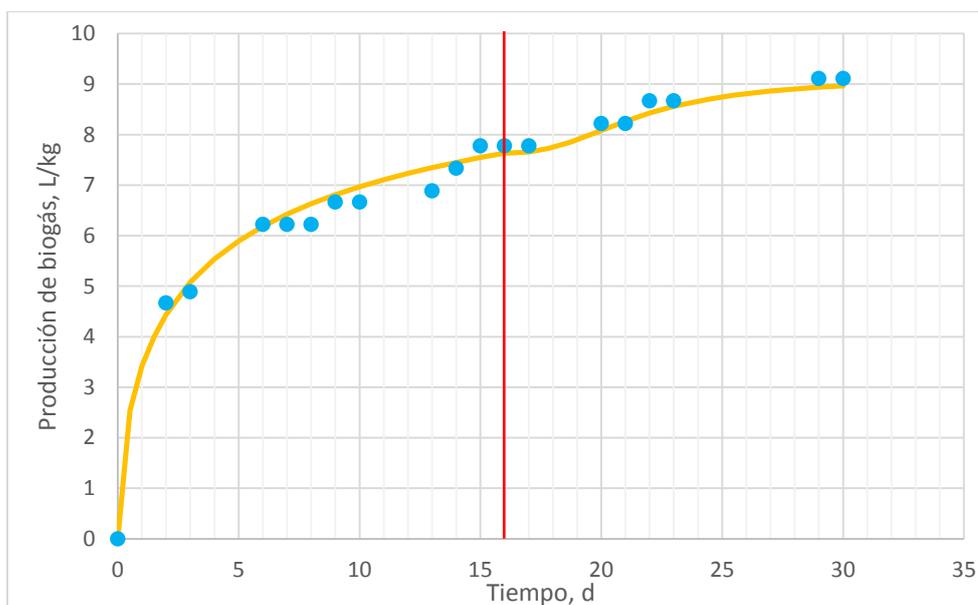


Gráfico 5.13: Producción de biogás 30% bagazo 70% torta

Se observa un comportamiento similar al caso anterior con 100% torta, obteniéndose una producción de gas elevada desde el inicio del proceso, para luego seguir aumentando, pero en menor cantidad, hasta mantenerse constante justo antes de la reactivación. Una vez reactivado, se observa un periodo corto de inactividad luego del cual se observa una ligera producción de biogás los primeros días, que luego aumenta hasta que la producción se hace constante. Para esta mezcla de residuo la producción de gas alcanza un valor de 7,78 L/kg antes de reactivar y 9,11 L/kg totales después de reactivar el sistema.

#### ➤ **Comparación de las diferentes mezclas de residuos**

Con la finalidad de comparar el comportamiento de la producción de biogás en las diferentes mezclas con el tiempo y al reactivarlas, en el gráfico 5.14 se presenta las diferentes curvas producción de biogás obtenidas para cada una de las mezclas.

Se puede ver que en general las mezclas de residuos presentan comportamientos similares antes de reactivar, donde se observa un aumento de la producción de biogás en mayor proporción al inicio del sistema para luego seguir aumentando, pero en menor proporción, hasta que el sistema se inhibe. Únicamente para el caso del residuo bagazo 100% se observa una etapa de iniciación del proceso de baja producción, luego de la cual ésta aumenta de forma rápida hasta alcanzar un punto tal que se mantiene constante. Cabe destacar también

un comportamiento atípico de la mezcla 70% Bagazo debido a que, al quinto día, cuando la muestra parecía quedarse inactiva, se activa espontáneamente, aumentando así su producción hasta la reactivación.

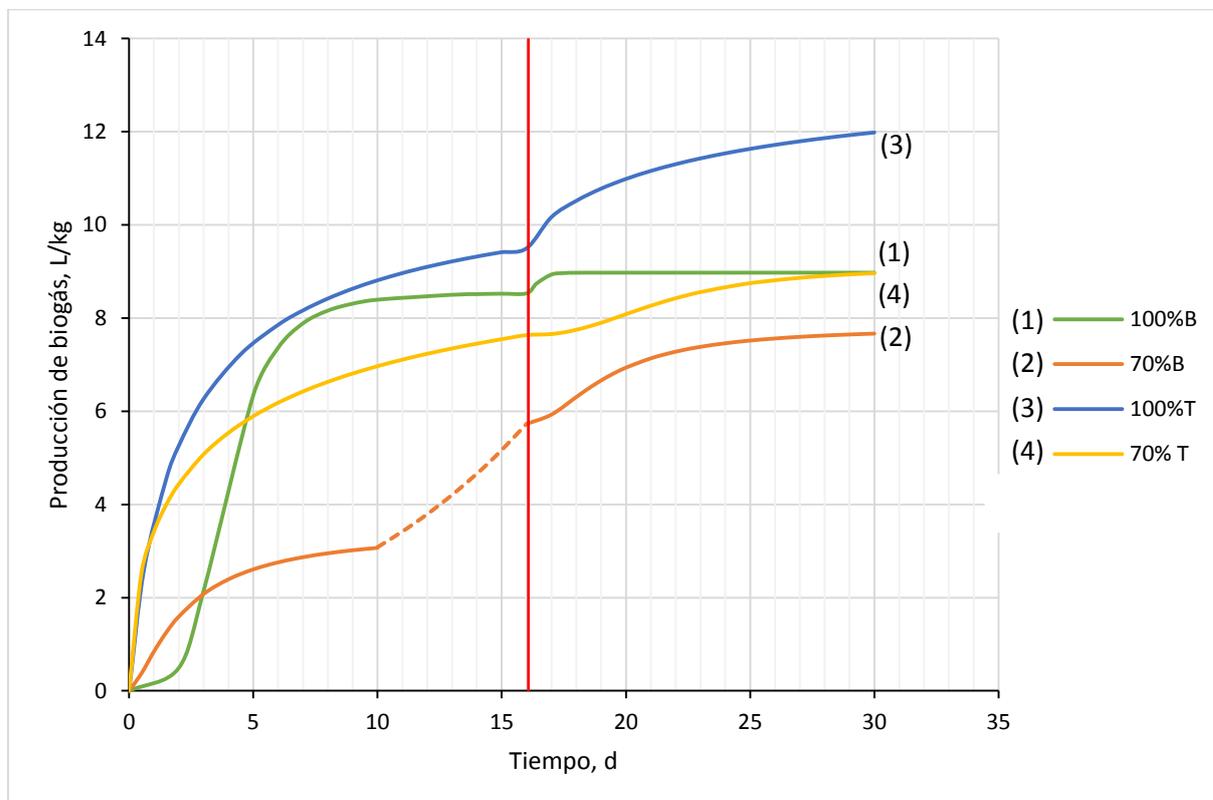


Gráfico 5.14: Producción de biogás estimada para las diferentes mezclas de residuos

Tras la reactivación todas las muestras responden con un ligero incremento de la producción de biogás para luego disminuir el volumen producido de biogás de forma progresiva hasta el final del proceso, este aumento es mayor para la muestra 100% Torta y menor para la muestra 100% Bagazo.

El mayor volumen de biogás producido se obtiene al utilizar torta al 100%, tanto antes de reactivar como una vez finalizado el proceso, con un valor de 12,00 L/kg. Sin embargo, al mezclar la torta con el bagazo, se observa que la producción es inferior, aun cuando la torta esta en mayor relación, lo que puede indicar que de alguna manera la mezcla de ambos desfavorece los procesos biológicos que se llevan a cabo dentro del sistema para la formación de biogás.

Con este estudio se comprueba que ambos residuos pueden ser aprovechados para la producción de biogás, en este caso sería mejor utilizarlos por separado que sus mezclas.

También podrían realizarse estudios futuros mezclándolos con otros residuos generados en Canarias a ver si sus producciones mejoran. A continuación, se presenta el estudio de la composición de este biogás producido para saber en qué proceso podría utilizarse.

### 5.3.3. Influencia del tipo de residuo en la composición del biogás

Para el estudio de la influencia del tipo de residuo en la composición del biogás, tal y como se expone en el apartado 4.4.3., se lleva a cabo un análisis del biogás obtenido utilizando un cromatógrafo de gases. Este análisis se lleva a cabo diariamente a la misma hora para comprobar la composición principal del biogás producido. Como resultado del análisis se obtiene un cromatograma como el que se muestra en el gráfico 5.15.

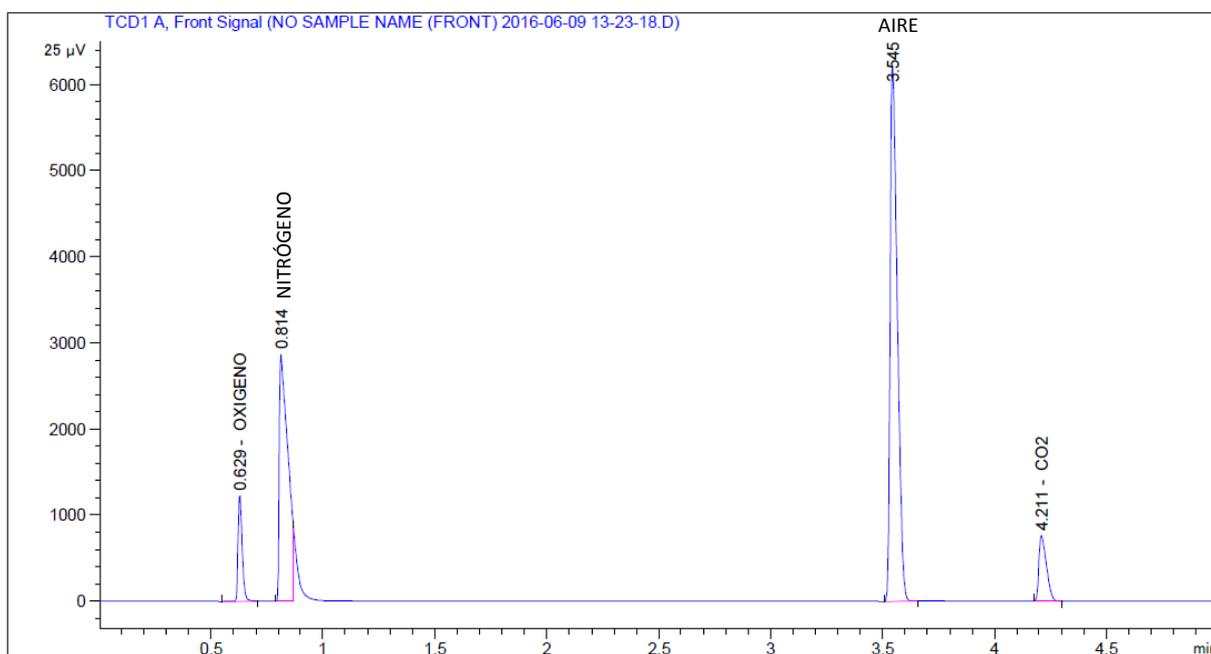


Gráfico 5.15: Cromatograma

En los cromatogramas se observan los componentes obtenidos, metano y/o dióxido de carbono, además los gases ya presentes en la preparación de los biodigestores como: oxígeno y nitrógeno.

Todas las mezclas de residuos analizadas tanto antes como después de la reactivación dan en todos los casos una composición de gas del 100% en CO<sub>2</sub>, destacando la ausencia de metano en el biogás producido a partir de estos residuos. Para poder considerarse el gas producido energéticamente como biogás, su composición en metano debe ser de al menos un 40 %, por lo que al obtener únicamente CO<sub>2</sub>, el gas obtenido a partir de residuos tanto de torta de

semilla de Tártago como de Bagazo debe emplearse en la obtención de DME a partir del CO<sub>2</sub> obtenido mediante un proceso catalítico con hidrógeno.

#### 5.3.4. Determinación de sólidos totales, volátiles y fijos

Para finalizar el estudio de aprovechamiento de residuos para la obtención de biogás se caracterizan los residuos utilizados llevando a cabo un análisis de sólidos. Como se explica en el apartado 4.4.4. del desarrollo experimental, se determinan tres parámetros para cada mezcla representativa del contenido de los digestores.

Los parámetros obtenidos son: sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos fijos. Se lleva a cabo por un lado el análisis de los residuos originales antes de iniciar el proceso de digestión anaerobia y, por otro lado, una vez finalizado el mismo. Estos parámetros se determinan según:

$$\text{Sólidos Totales (\%)} = \frac{M_2}{M_1} * 100 \quad [5.5]$$

$$\text{Sólidos Volátiles (\%)} = \frac{M_2 - M_3}{M_2} * 100 \quad [5.6]$$

$$\text{Sólidos Fijos (\%)} = \frac{M_3}{M_2} * 100 \quad [5.7]$$

Donde:

- M<sub>1</sub> = Peso de la muestra inicial.
- M<sub>2</sub> = Peso de la muestra tras calentar a 100 °C.
- M<sub>3</sub> = Peso de la muestra tras calcinar a 500 °C.

Los sólidos fijos y los sólidos volátiles están referidos a los sólidos totales y no al valor total de la muestra.

Los resultados obtenidos para todos los análisis realizados se presentan en las tablas B.1, B.2 y B.3 del anexo B. En la tabla 5.18 se presentan los resultados del análisis de las muestras originales antes de iniciar el proceso y en la tabla 5.19 los análisis para las muestras una vez finalizado el mismo.

Tabla 5.18: Análisis de sólidos antes del proceso de digestión

	Sólidos Totales, %	Sólidos Volátiles, %	Sólidos Fijos, %
100 % B	21,24	84,67	15,33
70 % B	42,14	79,27	20,73
100 % T	92,77	72,20	27,80
70 % T	70,97	72,54	27,46

Tabla 5.19: Análisis de sólidos finalizado el proceso de digestión

	Sólidos Totales, %	Sólidos Volátiles, %	Sólidos Fijos, %
100 % B	14,06	82,42	17,58
70 % B	20,20	77,44	22,56
100 % T	44,91	64,22	35,78
70 % T	29,60	65,04	34,96

La mezcla de residuo con mayor cantidad de sólidos totales es la torta ,92,77 %, y la menor el bagazo ,21,24 %, que es lo esperado por la naturaleza del residuo. Por lo tanto, también es de esperar que la mezcla de residuo con 70% Torta tenga el segundo mayor contenido en sólido totales ,70,97 %, y el de 70 % de Bagazo el tercero ,42,14 %. Los sólidos volátiles antes de la digestión varían entre 72,20 % y 84,67 %, indicando que estos materiales tienen la capacidad para ser digeridos. En el gráfico 5.16 se muestran los sólidos totales antes y después de la digestión para cada muestra.

Después de llevar a cabo el proceso de digestión, todas las mezclas de residuos presentan una menor cantidad de sólidos totales, disminuyendo su porcentaje casi en un 50 % en todas las muestras. Estos sólidos, aunque disminuyen, todavía mantienen un alto porcentaje de sólidos volátiles, lo que indica que aún podría seguir el proceso de digestión y que es la bajada del pH la principal causa del descenso de la producción, por lo que sería recomendable controlar continuamente el pH e ir ajustándolo, ya que, como se observó, cuando se produce la muerte de los microorganismos encargados de la digestión es muy difícil reactivar el sistema y para ello se necesitaría alimentación fresca.

Con esta caracterización de los residuos se comprueba que todos poseen material para ser digerido y formar biogás a partir de él, pero es recomendable un control estricto del pH para evitar el envenenamiento de los microorganismos responsables de la digestión.

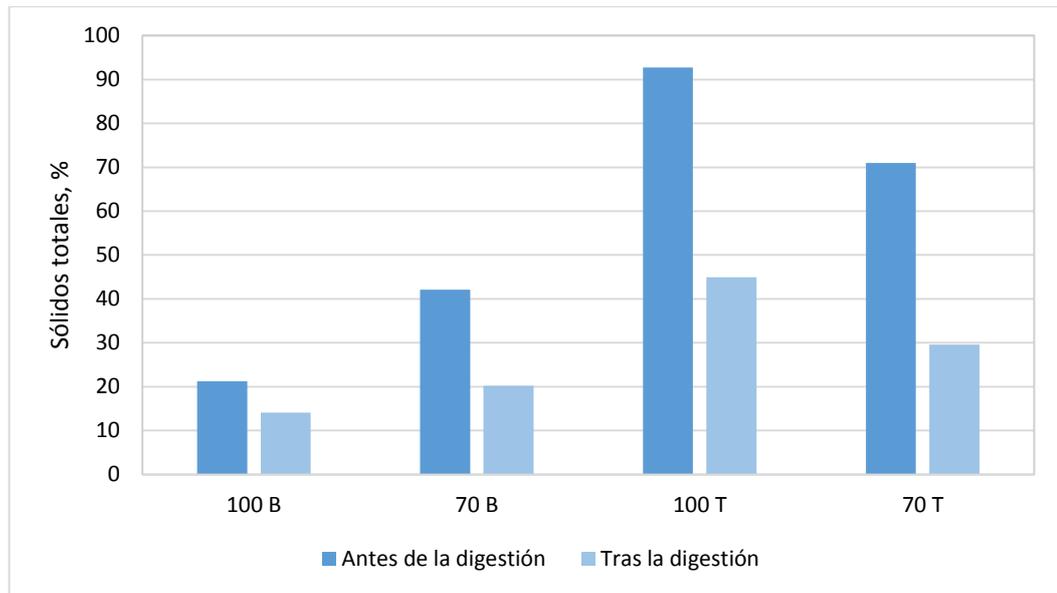


Gráfico 5.16: Cantidad de sólidos totales de las mezclas de residuos antes y después de la digestión



## **6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**



Como resultado de este trabajo de investigación, se ha llegado a las siguientes conclusiones.

➤ Referido a la cuantificación de los residuos:

- La cantidad de residuos generados en Canarias tanto de la poda de viña, 26.185 t/año, como de la industria de la cerveza, 18.000 t/año, es una cantidad constante y suficiente, para justificar su aprovechamiento.
- El residuo cáscara de *Jatropha Curcas* que se generaría en la obtención de biodiesel correspondería a un estimado de 0,62 t/(año.ha), suficiente para justificar su aprovechamiento y rentabilizar el proceso.
- La Torta de semilla de Tártago generada como residuo en la obtención de biodiesel corresponde a más del 60% de la masa inicial utilizada en la extracción del aceite, suficiente para justificar su aprovechamiento y proponer el estudio de rentabilización de esta planta.

➤ Respecto a la obtención de Holocelulosa:

- Los residuos utilizados son de poda de viña de dos zonas del Norte de Tenerife y cáscara del fruto de la *Jatropha Curcas*.
- El análisis de TGA muestra altos valores de contenido en ceniza para todos los residuos, 24,73% para Sar1, 23,9% para Sar2 y 35,6% para CJ.
- El contenido en humedad de los residuos de poda de viña independientemente de la zona es aproximadamente un 40%, mayor que la encontrada para la cáscara de *Jatropha Curcas*, 12%.
- La cantidad de sólidos extraíbles obtenida para ambos residuos de poda de viña está próxima al 16% y para el residuo de cáscara de *Jatropha Curcas* es un 12%. Estas cantidades coinciden con los resultados obtenidos por análisis térmico.
- Los residuos de poda de viña presentan un contenido en holocelulosa de 45% y la cáscara de *Jatropha Curcas* de un 48%, lo que permite su utilización para la obtención de bioetanol. El mayor porcentaje de holocelulosa en la cáscara de *Jatropha Curcas* podría ser debido a una deslignificación incompleta.
- La cantidad de etanol que podría obtenerse a partir de la holocelulosa separada de los residuos estudiados viene determinada por la ecuación:

$$E(g) = R(g) * \frac{P(\%)}{100} * 0,51$$

Donde E es la masa de bioetanol producido, R es la de residuo y P el porcentaje de holocelulosa presente en dicho residuo

➤ Respecto a la obtención de Biogás:

- Los residuos estudiados han sido Bagazo de Cerveza y Torta procedente de la extracción de aceite de las semillas de Tártao, solos y sus mezclas.
- La reactivación de los digestores mediante el ajuste de pH, no genera un incremento notable en la producción de biogás en ninguna de las mezclas estudiadas.
- En general para todos los residuos estudiados la producción de gas, antes y después de la reactivación, presenta un comportamiento que se ajusta a la ecuación del tipo:

$$y = \frac{a}{1 + bx^c}$$

- La mayor producción de biogás se obtiene para el residuo 100% Torta, con un valor total de 12,00 L/kg. Para el resto de residuos: 100% Bagazo, 70% Bagazo y 70% Torta se obtienen valores de 9,11; 7,78 y 9,11 L/kg respectivamente.
- Las mezclas de residuos inhiben en parte el proceso de digestión.
- La composición del gas obtenido para todos los residuos es del 100% en CO<sub>2</sub>, por lo que se puede utilizar para la obtención de bioDME.
- El residuo de Torta presenta la mayor cantidad de sólidos totales, 92,77%, mientras que el de Bagazo muestra el mínimo, 21,24%. La mezcla con mayor contenido en Torta tiene un 70,97% y el de menor contenido un 42,14%. Los sólidos después de la digestión mantienen un alto porcentaje de sólidos volátiles, lo que indica que aún podrían seguir el proceso de digestión y que es la bajada del pH la principal causa del descenso de la producción.

A partir de estas conclusiones se presentan las siguientes recomendaciones:

- Dado que el proceso de deslignificación no se produjo completamente para el residuo de cáscara de *Jatropha Curcas*, cabe estudiar con más detalle el proceso de deslignificación en este caso. Por ejemplo: realizar una segunda deslignificación, aumentar la cantidad de reactivos utilizados durante el proceso, o ambos.
- Estudiar la relación existente entre el pH y la producción de biogás mediante un seguimiento continuo del control de pH en los digestores.

- Hacer un estudio detallado de las mezclas de los residuos Torta de semilla de Tártao y Bagazo de Cerveza para comprobar la posible inhibición que se observa del proceso de digestión con esta mezcla.

### Conclusions and suggestions

As a result of this research, the following conclusions have been reached.

- Referring to the quantification of waste:
  - The amount of waste generated in the Canary Islands from both the pruning of the vineyard, 26,185 t/year, and the beer industry, 18,000 t/year, is constant and in sufficient quantity to justify their use.
  - The *Jatropha Curcas* fruit peel residue, that would be generated in the biodiesel production, would correspond to an estimated value of 0.62 t/(year.ha), enough to justify its use and to make the process profitable.
  - The castor seed cake generated as residue in the production of biodiesel has more than 60% of the initial mass used in the extraction of the oil, sufficient to justify its use and propose the study of the feasibility of this plant.
- Referring to obtaining Holocelulose:
  - The residues used are pruning of vineyards from two areas of the North of Tenerife and peel of the fruit of the *Jatropha Curcas*.
  - The TGA analysis showed high values of ash content for all residues, 24.73% for Sar1, 23.9% for Sar2 and 35.6% for CJ.
  - Independently of the area the moisture content of vineyard pruning residues is approximately 40%, higher than the one found for *Jatropha Curcas* peel, 12%.
  - The amount of extractable solids obtained for both vineyard pruning residues is close to 16% and for the *Jatropha Curcas* peels residue is 12%. These quantities coincide with the results obtained by thermal analysis.
  - The pruning residues of vines have a holocellulose content of 45% and the *Jatropha Curcas* peel 48%, which allows their use to produce bioethanol. The highest percentage of holocellulose in the *Jatropha Curcas* peel could be due to incomplete delignification.

- The amount of ethanol that could be obtained from the holocellulose separated from the residues studied is determined by the equation:

$$E(g) = R(g) * \frac{P(\%)}{100} * 0.51$$

Where E is the mass of bioethanol produced, R is that of residue and P is the percentage of holocellulose present in each residue.

➤ Referring to obtaining Biogas:

- The residues studied have been Bagasse of Beer and cake from the extraction of oil from castor seeds, alone and mixed together.
- The reactivation of the digesters by adjusting pH does not generate a notable increase in biogas production in any of the studied mixtures.
- In general, for all the residues studied, the gas production, before and after the reactivation, presents a behaviour that full fill an equation of the type:

$$y = \frac{a}{1 + bx^c}$$

- The highest production of biogas is obtained for the residue 100% Cake, with a total value of 12.00 L/kg. For the remaining residues: 100% Bagasse, 70% Bagasse and 70% Cake obtained values of 9.11; 7.78 and 9.11 L/kg respectively.
- Residue mixtures partially inhibit the digestion process.
- The composition of the gas obtained for all the residues is 100% in CO<sub>2</sub>, reason why it can be used to obtain bioDME.
- The residue of cake has the highest total solids, 92.77%, while the bagasse shows the minimum, 21.24%. The mixture with the highest content in cake has a 70.97% of solid and the one of lowest content 42.14%. The solids after digestion maintain a high percentage of volatile solids, indicating that the digestion process could still be followed and that the pH drop is the main cause of the decrease in production.

➤ From these conclusions, the following recommendations are presented:

- Since the delignification process did not occur completely for the *Jatropha Curcas* fruit peel residue, the delignification process in this case can be studied in more detail. For example: perform a second delignification, increase the amount of reagents used during the process, or both.

- To study the relation between pH and biogas production by continuous monitoring of pH control in the digesters.
- Make a detailed study of the mixtures of the residues of castor seed cake and bagasse from beer production to check the possible inhibition of the digestion observed in the process with this mixture.



## **7. BIBLIOGRAFÍA**



**Urban, N., Muñoz, C., 2014.** “Combustibles fósiles: ¿Cuánto queda?”. [www.brevesdeenergía.com](http://www.brevesdeenergía.com). BdE 11/14. Publicado el 27 de agosto de 2014.

**Jarabo, F., 1999.** “La energía de la biomasa”. Ed. Neografis S.L. Impresores, p. 7; 17-22; 67-71; 91-110; 124-129.

**Monreal, M., 2008.** “La utilización de los residuos agrícolas y otros desechos para la producción de bioenergía, biocombustibles y bioproductos”. Environmental Health/Energy Nano- and Bio-technologies Laboratory Eastern Cereal and Oilseed Research Center. 2-3.

**Camps, M., Marcos, F., 2002.** “Los biocombustibles”. Ed. Ediciones Mundi-Prensa. P. 47-48.

**Fernández, J., 1995.** “Los cultivos con potencial energético en los países mediterráneos. Los complejos agroeléctricos”. Producir energía en los campos de cultivo: cultivos energéticos y biocombustibles. Ed. Agrícola Española, S.A. 81

**Saval, S., 2012.** “Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro”. Biotecnología, Vol. 16, No. 2, 17.

**Sánchez, O.J., Cardona, C.A., 2008.** “Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks.” Bioresource Technology 99, 5270-5295.

**Balat, M., 2011.** “Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review.” Energy Conversion and Management 52, 585-875.

**Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, S., 2004.** “Role of chemical activation in the development of carbon porosity.” Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 241,15-25.

**Pu, Y., Hu, F., Huang, F., Davison, B.H., Ragauskas, A.J., 2013.** “Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments.” Biotechnology for Biofuels, 6:15.

**Cuervo, L., Folch, J.L., Quiroz, R.E., 2009.** “Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol.” Biotecnología 13:3.

**Dahlman, O., Jacobs, A., Sjoberg, J., 2003.** “Molecular properties of hemicelluloses located in the Surface and inner layers of hardwood and softwood pulps.” Cellulose 10, 325-334.

**Fengel, D., Wegener, G., 1989.** "Wood, Chemistry, Ultrastructure and Reactions." Berlin-New York: Walter de Gruyter.

**Buranov, A.U. y Mazza, G., 2008.** "Lignin in straw of herbaceous crops." *Industrial Crops and Products* 28, 237-259.

**Higuchi, T., 1990.** "Lignin Biochemistry - Biosynthesis and Biodegradation." *Word Science and Technology* 24, 23-63.

**Boerjan, W., Ralph, J., Baucher, M., 2003.** "Lignin biosynthesis." *Annu. Rev. Plant Biol.* 54: 519-546.

**Hendriks, A.T.W.M., Zeeman, G., 2009.** "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass." *Bioresource Technology* 100, 10-18.

**Karagöz, P., Rocha, I.V., Özkan, M., Angelidaki, I., 2012.** "Alkaline peroxide pretreatment of rapeseed straw for enhancing bioethanol production by same vessel saccharification and co-fermentation." *Bioresource Technology* 104, 349-357.

**Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., Negro, M.J., 2010.** "Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review." *Bioresource Technology* 101, 4851-4861.

**Lynd, L.R., 1996.** "Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy." *Microbiolog and Molecular Biology Reviews* 66, 506-577.

**Saddler, J.N., Ramos, L.P., Breuil, C., 1993.** "Steam pretreatment of lignocellulosic residues". En: *Bioconversion of forest and agricultural plant residues*, Saddler (Ed.), Wallingford (Reino Unido) 3, 73-91.

**García, J. F., Sánchez, S., Bravo, V., 2010.** "Producción de bioetanol a partir del residuo de la poda del olivo". Ed. *Curbet Comunicació Gràfica, SL.*, p. 13-18; 33-35; 51-53.

**Pourquié, J., Glikmans, G., 1986.** "Steam explosión and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic material". 7<sup>ème</sup> Symposium International sur les Carburants Alcolisés, París, 54-58.

**Saddler, J.N., Ramos, L.P., Breuil, C., 1993.** "Steam pretreatment of lignocellulosic residues". En: *Bioconversion of forest and agricultural plant residues*, Saddler (Ed.), Wallingford (Reino Unido) 3, 73-91.

**Tortosa, J.F., Rubio, M., Gómez, D. 1995.** "Autohidrólisis de tallo de maíz en suspensión acuosa". *Afinidad* **457**, 181-188.

**Van Walsun, G.P., Allen, S.G., Spencer, M.J., Laser, M.S., Antal, M.J., Lynd, L.R., 1996.** "Conversion of lignocellulosics pretrated with liquid hot water to etanol". *Applied Biochemistry and Biotechnolog* **57**, 157-170.

**Weigel, J., Carriera, L.H., Mothershed, C.P., Puls, J. 1983.** "Production of etanol from biopolymers by anaerobic, thermophilic and extreme thermophilic bacteria. II. *Thermoanaerobacter ethanolicus* JW200 and its mutants in batch cultures and resting cell esperiments". *Biotechnology and Bioengineering Symposium* **13**, 193-205.

**Pourquié, J., Vandecasteele, J.P.,1993.** "Conversion de la biomasse lignocellulosique par hyrolyse enzmatique et fermentation". *Biotechnologie*, René Scriban (4ª Ed.), París, 677-700.

**Weil, J., Westgate, P.J., Kolhmann, K., Ladisch, M.R., 1994.** "Cellulose pretratment of lignocellulosic substrates". *Enzyme and Microbial Technology* **16**, 1002-1004.

**Mutjé, P., Pèlach, M.A., Vilaseca, F., García, J.C., Jiménez, L., 2005.** "A comparative study of the effect of refining on organoslov pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood". *Bioresource Technology* **96**, 1125-129.

**Xu, F., Liu, C.F., Geng, Z.C., Sun, J.X., Sun, R.C., Hei, B.H., Lin, L., Wu, S.B., Je, J., 2006.** "Characterisation of degraded organolov hemicelluloses from wheat straw". *Polymer Degradation and Stability* **91**, 1880-1886.

**Ogier, J.-C., Ballerini, J.-P., Leygue, J.-P., Rigal, L., Pourquié, J., 1999.** "Production d'éthanol á partir de biomasse lignocellulosique". *Oil and Gas Science and Technology* **54**(1), 67-94.

**N'Diayes, S, Rigal, L., Larocque, P., Vidal, P.F., 1996.** "Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder type twin screw reactor: A feasibility study". *Bioresource Technology* **57**(1), 61-67.

**García, J.F., Sánchez, S., Bravo, V., Cruz, N., Cuevas, M., Rigal, L., Doumeng, C., 2008.** "Hidrólisis ácida del residuo de poda de olivo en un reactor continuo de extrusión". *Afinidad* **533**, 39-44.

**Sánchez, P., 1990.** "Procédé de production de sirop de xylose par hydrolyse acide de sorgho". Tesis doctoral. INPT, Toulouse.

**Silvers, M.V., Zacchi, G., 1995.** "A techno-economical comparison of three processes for the production of etanol form pine". *Bioresource Technology* **51**, 43-52.

**Rahman, S.H.A., Choudhury, J.P., Ahmad, A.L., Kamaruddin, A.H., 2007.** "Optimization studies on acid hydrolisis of oil palm empty fruit bunch fiber for production of xylose". *Bioresource Technology* **98**, 554-559.

**Berlin, A., Balakshin, M., Gilkes, N., Kadla, J., Maximenko, V., Kubo, S., Saddler, J., 2006.** "Inhibition of cellulase, xylanase and  $\beta$ -glucosidase activities by softwood lignin preparations". *Journal of Biotechnology* **125**, 198-209.

**Camacho, F., González, P., Jurado, E., Páez, M.P., 1986.** "Aprovechamiento de residuos lignocelulósicos (II)". *Ingeniería Química* **18** (203), 117-123.

**Abril, A., Navarro, Enrique A., 2012.** "Etanol a partir de biomasa lignocelulósica". Ed. Aleta Ediciones, 69-85.

**Wiekenkamp, S., 2006.** SunOpta Inc. [www.sunopta.com](http://www.sunopta.com)

**Virginia Tech., 2006.** [www.utnews.vt.edu](http://www.utnews.vt.edu)

**Sánchez Riaño, A. M., Gutiérrez Morales, A. I., Muñoz Hernández, J.A., Rivera Barrero, C. A., 2010.** “Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos”. Revista *Tumbaga*, 5, 61-91.

**Zumalacárregui-De Cárdenas, L. M., Pérez-Ones, O., Rodríguez-Ramos, P. A., Zumalacárregui-De Cárdenas, B. M., Lombardi, G., 2014.** “Potencialidades del bagazo para la obtención de etanol frente a la generación de electricidad”. Ingeniería Investigación y Tecnología, volumen XVI (nº 3), 407-418.

**Gupta S., Madan, R.N., Bansal, M.C., 1987.** Tappi J., 70, 113-114.

**Bartolome, A.P., Ruperez, P., Prieto, A., 1995.** “J. Agric. Food Chem.”, 43, 608-612.

**Kacurakova, M., Ebrigerova, A., Hirsch, J., Hromadkova, Z., 1994.** “J. Sci. Food Agric”, 66, 423-427.

**Kacurakova, M., Mathlouthi, M., 1994.** “Carbohydr. Res.”, 284, 145-157.

**García Trencó, A., 2013.** “Desarrollo de catalizadores híbridos Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zeolita para el proceso de síntesis directa de DME”, 17-27.

**Nodar, L., 2012.** “Planta de biogás: finca de Mouriscade”, 11-13.



## **8. ANEXOS**



## 8.1. Anexo A

Tabla A.1: Producción de podas de viñedo en Canarias.

año	Tenerife	La Palma	La Gomera	El Hierro	Gran Canaria	Fuerteventura	Lanzarote	Canarias
2000	23454	4881	1233	889	921	69	6978	38425
2001	35321	7505	1725	1805	1161	129	9207	56852
2002	35321	7505	1725	1805	1164	135	9216	56870
2003	35315	7489	1721	1802	1200	135	9216	56878
2004	35187	7508	1730	1802	1197	135	9216	56776
2005	35187	7509	1730	1821	1188	138	9219	56793
2006	35193	7509	1730	1802	1188	144	9222	56789
2007	35172	7509	1730	1802	1203	150	9234	56801
2008	35181	7504	530	1802	1191	147	9240	56795
2009	14267	3304	615	1058	903	153	6057	26357
2010	14267	3302	616	1058	906	153	6057	26360
2011	14216	3301	610	1058	894	153	6057	26290
2012	14219	3298	503	1058	897	153	6057	26185

Tabla A.2: Porcentaje de humedad

Muestra	Experimento	Masa Húmeda	Masa Seca	Masa de agua	% Humedad
SAR1	1	312,97	186,35	126,62	40,46
	2	317,94	192,8	125,14	39,36
	3	328,89	196,85	132,04	40,15
	4	323,43	176,61	146,82	45,39
SAR2	1	317,38	187,71	129,67	40,86
	2	318,63	189,55	129,08	40,51
	3	314,26	187,34	126,92	40,39
	4	333,78	206,07	127,71	38,26
CJ	1	321,29	282,01	39,28	12,23
	2	322,67	283,49	39,18	12,14
	3	320,89	281,77	39,12	12,19
	4	321,32	282,42	38,90	12,11

Tabla A.3: Obtención de holocelulosa

Muestra	Experimento	Peso muestra, g	Peso holocelulosa, g	% Holocelulosa	% Lignina
SAR1	1	16,00	8,40	52,50	47,50
	2	16,00	9,10	56,88	43,12
	3	16,00	8,32	52,00	48,00
SAR2	1	16,00	8,14	50,78	49,22
	2	16,00	8,54	53,38	46,63
	3	16,00	8,56	53,47	46,53
	4	16,00	9,72	60,75	39,25
CJ	1	16,00	9,04	56,50	43,50
	2	16,00	10,83	67,69	32,31
	3	16,00	9,81	61,31	38,69

Tabla A.4: Contenido en cenizas

Muestra	Experimento	Peso de crisoles, g	Peso de muestra, g	Peso cenizas + crisol, g	Peso de cenizas, g	% ceniza
Sar1	1	11,18	1	11,2	0,02	1,00
	2	12,33	1	12,35	0,02	2,00
	3	13,05	1	13,08	0,03	1,00
Sar2	1	12,71	1	12,72	0,01	2,00
	2	11,65	1	11,67	0,02	2,00
	3	12,58	1	12,59	0,01	3,00
CJ	1	12,54	1	12,58	0,04	4,00
	2	12,7	1	12,75	0,05	5,00
	3	13,13	1	13,17	0,04	4,00

Tabla A.5: Valores de pH durante la preparación de los digestores

	pH1		pH2		pH3	
100% B	6,2	6,67	6,52	6,56	8,51	8,53
100% T	6	5,96	6,23	6,16	8,74	8,64
70% B	6,18	6,19	6,43	6,39	8,235	8,21
70% T	6,03	6,04	6,3	6,3	8,16	8,18

Tabla A.6: pH durante la reactivación de los digestores

	pH antes de la reactivación		pH tras reactivar	
100% B	6,11	5,94	8,38	8,41
100% T	6,28	6,22	8,93	8,53
70% B	6,75	6,55	8,51	8,35
70% T	6,64	6,62	8,48	8,4

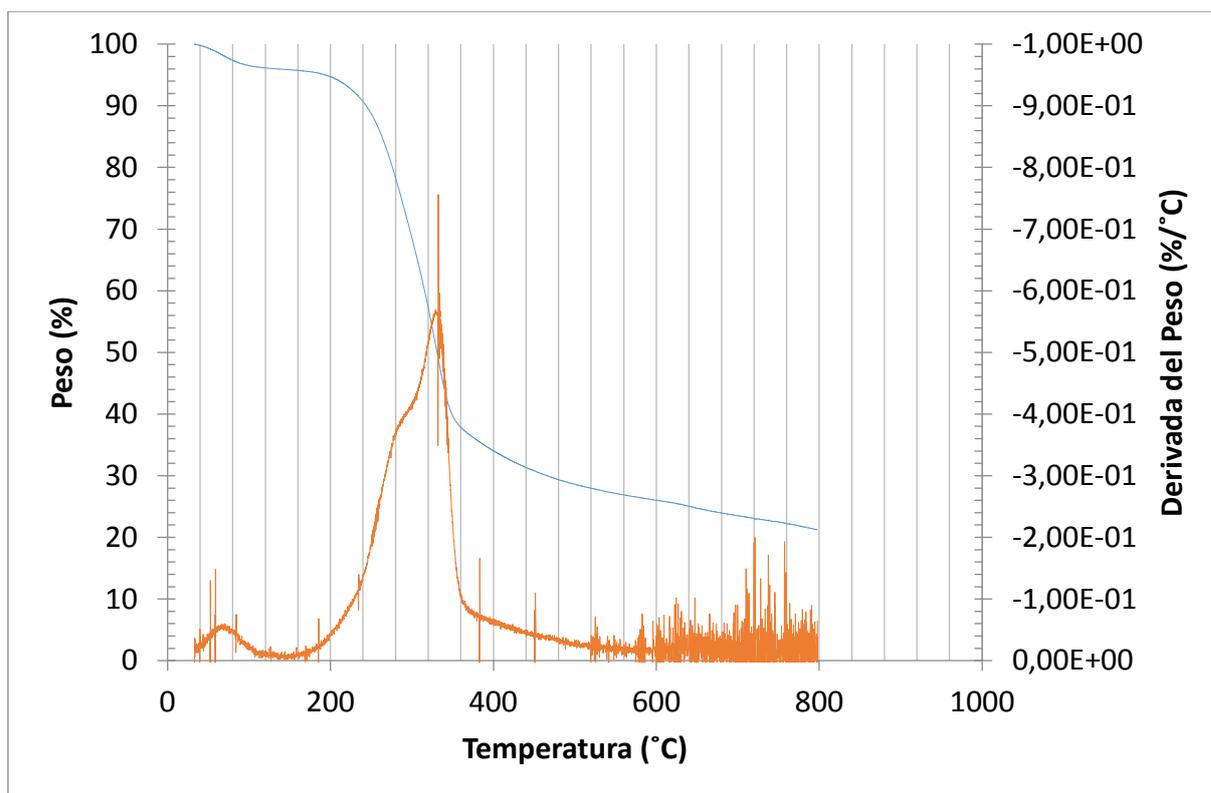


Gráfico A.1: Gráfico de análisis por TGA

## 8.2. Anexo B

Tabla B.1: Análisis de sólidos antes del proceso de digestión

	Peso crisoles vacíos, g	Peso de muestra, g	Peso tras estufa a 100 °C, g	Peso de muestra, g	Peso tras 1h a 500 °C	Peso de muestra, g
100 % B	13,07	0,99	13,28	0,21	13,10	0,03
70 % B	12,59	0,99	13,00	0,41	12,67	0,08
100 % T	12,37	1,00	13,29	0,92	12,63	0,27
70 % T	12,34	1,01	13,05	0,72	12,52	0,18
100 % B'	12,55	1,00	12,77	0,22	12,59	0,04
70 % B'	11,71	1,00	12,14	0,43	11,81	0,09
100 % T'	13,14	1,00	14,07	0,93	13,39	0,25
70 % T'	12,57	1,01	13,28	0,71	12,78	0,21

Tabla B.2: Análisis de sólidos tras el proceso de digestión. Digestores 1.

	Peso crisoles vacíos, g	Peso de muestra, g	Peso tras estufa a 100 °C, g	Peso de muestra, g	Peso tras 1h a 500 °C	Peso de muestra, g
100 % B	20,3598	0,9998	20,5045	0,1447	20,3808	0,021
70 % B	13,1405	1,006	13,3483	0,2078	13,1839	0,0434
100 % T	12,6124	1,0053	13,0719	0,4595	12,7802	0,1678
70 % T	12,1443	0,9989	12,4017	0,2574	12,2267	0,0824
100 % B (r)	20,9426	1,0021	21,0639	0,1213	20,9637	0,0211
70 % B (r)	11,5765	1,0068	11,7514	0,1749	11,6218	0,0453
100 % T (r)	12,7191	0,9997	13,1564	0,4373	12,9058	0,1867
70 % T (r)	10,8783	1,0014	11,2003	0,322	11,0014	0,1231

Tabla B.3: Análisis de sólidos tras el proceso de digestión. Digestores 2.

	Peso crisoles vacíos, g	Peso de muestra, g	Peso tras estufa a 100 °C, g	Peso de muestra, g	Peso tras 1h a 500 °C	Peso de muestra, g
100 % B	11,7117	0,9996	11,8588	0,1471	11,7409	0,0292
70 % B	12,477	1,0017	12,6886	0,2116	12,526	0,049
100 % T	12,5685	1,0062	13,0152	0,4467	12,7162	0,1477
70 % T	12,1721	1,0083	12,4825	0,3104	12,2839	0,1118
100 % B (r)	12,4709	1,0032	12,6208	0,1499	12,4987	0,0278
70 % B (r)	12,5541	1,0081	12,7722	0,2181	12,5984	0,0443
100 % T (r)	13,1407	1,0013	13,5994	0,4587	13,2822	0,1415
70 % T (r)	12,3567	1,0013	12,6542	0,2975	12,4566	0,0999

Tabla B.4: Producción de biogás

Días	100 % B		70 % B		100 % T		70 % T	
	Gas Producido (l/kg)	Gas Prod. Acumulado (l/kg)	Gas Producido (l/kg)	Gas Prod. Acumulado (l/kg)	Gas Producido (l/kg)	Gas Prod. Acumulado (l/kg)	Gas Producido (l/kg)	Gas Prod. Acumulado (l/kg)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	0,22	0,22	1,56	1,56	5,78	5,78	4,67	4,67
3	2,22	2,44	0,67	2,22	0,67	6,44	0,22	4,89
6	4,89	7,33	0,44	2,67	1,11	7,56	1,33	6,22
7	0,22	7,56	0,22	2,89	0,22	7,78	0,00	6,22
8	0,44	8,00	0,00	2,89	0,44	8,22	0,00	6,22
9	0,22	8,22	0,22	3,11	0,00	8,22	0,44	6,67
10	0,00	8,22	0,00	3,11	0,22	8,44	0,00	6,67
13	0,44	8,67	1,11	4,22	0,44	8,89	0,22	6,89
14	0,00	8,67	0,44	4,67	0,44	9,33	0,44	7,33
15	0,00	8,67	0,44	5,11	0,22	9,56	0,44	7,78
16	0,00	8,67	0,67	5,78	0,00	9,56	0,00	7,78
17	0,44	9,11	0,22	6,00	0,67	10,22	0,00	7,78
20	0,00	9,11	1,11	7,11	0,67	10,89	0,44	8,22
21	0,00	9,11	0,22	7,33	0,22	11,11	0,00	8,22
22	0,00	9,11	0,00	7,33	0,22	11,33	0,44	8,67
23	0,00	9,11	0,00	7,33	0,00	11,33	0,00	8,67
29	0,00	9,11	0,44	7,78	0,67	12,00	0,44	9,11
30	0,00	9,11	0,00	7,78	0,00	12,00	0,00	9,11