



Universidad
de La Laguna

TRABAJO FIN DE GRADO

***“Valorización de residuos de
Jatropha Curcas: energética,
química y/o mecánica”***

Autora: Almudena Chocho Cabrera

Tutoras:

Dra. Andrea Brito Alayón

Dra. Candela Díaz García

Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Tecnología

Grado en Ingeniería Química Industrial

Julio 2016

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Situación energética actual	7
1.2. Biogás	10
1.2.1. Ventajas del biogás.....	10
1.2.2. Inconvenientes del biogás	13
1.3. Obtención de biogás por medio de digestión anaerobia	13
1.3.1. Etapas de la digestión anaerobia	14
1.3.2. Factores que afectan al proceso.....	15
1.4. Valorización de residuos.....	16
1.4.1. Principales características técnicas de los residuos orgánicos para su uso en digestión anaerobia	18
1.5. Biogás a partir de Jatropha Curcas	19
2. OBJETIVOS.....	23
3. MATERIAL Y MÉTODOS	27
3.1. Productos químicos.....	29
3.2. Instalación experimental	29
3.2.1. Ensayos de Fermentación Anaerobia (VALORIZACIÓN QUÍMICA).....	30
3.2.2. Determinación del contenido en Sólidos Totales (ST), Fijos (SF) y Volátiles (SV).....	36
3.2.3. Determinación de Poderes Caloríficos de los residuos (VALORIZACIÓN ENERGÉTICA)	37
3.2.4. Propuesta de fabricación de Pellets (VALORIZACIÓN MECÁNICA)	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
4.1. Estudio de la obtención de biogás. Valorización química de residuo	43
4.1.1. Influencia del tipo de residuo en la producción de biogás.	43
4.1.2. Influencia del tipo de residuo en la composición del biogás producido.....	54
4.1.3. Análisis de Sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos fijos.	58
4.2. Valorización energética directa.....	59
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	65
6. BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXO I.....	75
ANEXO II	85

RESUMEN

Las energías renovables se han elevado en las últimas décadas como una alternativa a las fuentes de energía convencional. Son muchas las ventajas con las que cuenta este tipo de energía, una de las principales es que son energías limpias, inagotables y que no producen apenas gases de efecto invernadero. Un ejemplo de energía renovable es la biomasa, más concretamente las plantas oleaginosas, que pueden convertirse en portadoras de energía como lo es el aceite o el biodiesel. Sin embargo, esta fuente de energía produce cierta cantidad de residuos que pueden tratarse para proporcionar, nuevamente, energía en forma biogás y de electricidad.

En este trabajo se estudian las posibilidades del reciclado de los residuos de *Jatropha Curcas* tras su utilización para la obtención de biodiesel transformándolos en productos con alto valor añadido. La planta oleaginosa de *Jatropha Curcas* ha adquirido en los últimos años una importancia creciente debido a su aceite, muy valioso para la industria de los biocombustibles. Su biomasa residual se puede usar para obtener biogás, como producción energética y como compuestos sólidos en forma de pellets. Es lo que se conoce como valorización química, energética y/o mecánica.

La obtención óptima de biogás tiene lugar mediante la degradación de la materia orgánica en condiciones anaerobias, realizándose el proceso en cuatro etapas diferenciadas por el tipo de bacterias intervinientes. Las principales variables operacionales del proceso son la temperatura y el pH. En el estudio que aquí se presenta se realizan digestiones a partir de distintos subproductos de la *Jatropha Curcas* para la obtención de biogás. Los subproductos utilizados son la pulpa del fruto, la cáscara de la semilla, la torta de la semilla resultante de la extracción del aceite y la glicerina, subproducto de la reacción del aceite con un alcohol para obtener biodiesel. La producción y composición del gas obtenido se ha analizado diariamente reactivando los sistemas cuando cesaban sus producciones mediante el correspondiente ajuste de pH al intervalo óptimo de operación ($7,5 < \text{pH} < 8,5$). Para la valorización energética directa de los residuos de torta y cáscara de semilla se ha determinado su poder calorífico constatando que pueden ser utilizados como combustibles sólidos en forma de pellets.

SUMMARY

The renewable energies have risen in the last decades as an alternative to the conventional energy source. There are several advantages when this type of energy is used, mainly: they are clean, inexhaustible and they practically not produce greenhouse effect. An example of renewable energy is the biomass, more specifically the oily plants, which can turn into energy bearers like the oil or the biodiesel. Nevertheless, this energy source produces certain quantity of residues that can be used to produce, again, energy as biogas and for electricity.

In this work the possibilities of the recycling of the residues of *Jatropha Curcas* after its use for produce biodiesel have been studied to obtain products with extra value. The oily plant of *Jatropha Curcas* has acquired in the recent years an increasing importance due to its oil very valuable for the industry of the biofuels. Its residual biomass can be used to obtain biogas, and solid fuels in the shape of pellets. This is what is known as a chemical, energy and/or mechanical valorisation.

The optimum way to obtain biogas takes place by means of the degradation of the organic matter in anaerobic conditions, the process takes place in four stages differentiated by the type of bacteria participants. The mains variables of the process are the temperature and the pH. In this study the digestions are done with different by-products of *Jatropha Curcas* to obtain biogas. The waste-products used are the pulp of the fruit, the hull of the seed, the cake of the seed resultant from the extraction of the oil and the glycerine, by-product of the reaction of the oil with an alcohol to obtain biodiesel. The production and composition of the obtained gas is analysed everyday reactivating the systems when its productions stop, by means of a pH adjustment at the ideal interval of operation ($7,5 < \text{pH} < 8,5$). For the direct energy evaluation of the residues of cake and hull of seed their heating value have been estimated and it has been proved that they can be used as solid fuels in the shape of pellets.

1. INTRODUCCIÓN

El biogás es una energía renovable procedente mayormente de la digestión anaerobia de residuos orgánicos. Consiste principalmente en una mezcla de metano (CH₄) y dióxido de carbono (CO₂), que puede sustituir al gas natural licuado o comprimido como combustible para sectores de transporte y de producción de energía eléctrica y/o calor.

1.1. Situación energética actual

Según datos del Observatorio Europeo de Energías Renovables (EuObserv ER), a principios de la primera década de este siglo, años 2010 y 2011, en la Unión Europea hubo un crecimiento en torno al 22% de producción de energía mediante la utilización de biogás, mientras que, en el 2012, se redujo un 17% para volver a aumentar en el año 2013 en torno a un 10% produciéndose unas 13,4 Mtep (Millones de toneladas equivalentes de petróleo).

Según estos datos, la distribución estimada de diferentes tipos de biogás en los distintos países de la U.E. se muestran en la Tabla 1.1., en la que se observa una mayor producción de biogás en países que han desarrollado sectores de metanización. Es el caso, por ejemplo, de Alemania, Italia, Austria y República Checa.

El biogás como energía renovable puede ser recuperada de diferentes formas, predominando la recuperación en forma de energía y de calor mediante la cogeneración. Actualmente, la producción de electricidad es la principal forma de recuperación, independientemente de si se produce o no mediante la cogeneración.

Como se puede observar en la Tabla 1.2, la producción de electricidad a partir de biogás, en 2013, fue aproximadamente 52,3 TWh, lo que correspondió a un aumento del 13% con respecto a 2012.

Por otra parte, los datos que aparecen en la Tabla 1.3 indican que en 2013 se produjo un aumento en torno al 22%, en el calor suministrado a las redes de calefacción a partir de biogás respecto al año anterior.

Tabla 1. 1. Distribución estimada de biogás en la U.E. (Mtep)

País	2012				2013			
	Gas de relleno sanitario	Gas de lodos de aguas residuales ⁽¹⁾	Otro biogás ⁽²⁾	Total	Gas de relleno sanitario	Gas de lodos de aguas residuales ⁽¹⁾	Otro biogás ⁽²⁾	Total
Alemania	123,7	372,1	5920,4	6416,2	108,8	392,8	6215,3	6716,8
Reino Unido	1533,9	269,7	0,0	1803,6	1538,2	286,2	0,0	1824,4
Italia	370,6	42,0	766,1	1178,8	410,8	48,5	1356,1	1815,4
República Checa	31,7	39,4	303,8	374,9	28,9	39,6	502,5	571,1
Francia	279,1	79,6	53,3	412,0	280,0	80,0	105,0	465,0
Países bajos	29,9	53,1	214,5	297,5	24,6	57,8	220,3	302,8
España	140,8	33,8	116,2	290,8	124,0	29,8	102,4	256,1
Polonia	53,7	79,3	60,8	193,8	61,8	91,2	98,2	251,2
Austria	3,8	18,2	184,3	206,4	3,7	18,4	174,6	196,8
Bélgica	32,4	17,2	108,0	157,7	29,2	15,5	97,2	141,9
Suiza	12,6	73,6	40,6	126,8	13,6	79,3	43,7	136,6
Dinamarca	5,6	21,2	77,9	104,7	5,3	20,3	74,4	100,0
Grecia	69,4	15,8	3,4	88,6	67,5	16,1	4,8	88,4
Hungría	14,3	18,7	46,8	79,8	14,3	20,1	47,8	82,2
Eslovaquia	3,1	13,8	45,1	62,0	3,4	14,8	48,5	66,6
Portugal	54,0	1,7	0,7	56,4	61,8	2,7	0,8	65,3
Finlandia	31,6	13,9	12,4	57,9	31,7	14,6	13,2	59,5
Irlanda	43,0	7,5	5,4	55,9	43,1	7,5	5,4	56,0
Letonia	18,4	5,7	27,8	51,9	18,4	5,7	27,9	52,0
Eslovenia	6,9	3,1	28,2	38,1	7,1	2,8	24,8	34,7
Rumanía	1,4	0,1	25,9	27,3	1,5	0,1	28,4	30,0
Croacia	2,0	3,1	11,4	16,6	2,1	3,2	12,8	18,0
Lituania	6,1	3,1	2,3	11,6	7,1	3,6	4,8	15,5
Luxemburgo	0,1	1,3	12,0	13,4	0,1	1,3	11,4	12,8
Chipre	0,0	0,0	11,4	11,4	0,0	0,0	12,0	12,0
Estonia	2,2	0,7	0,0	2,9	5,4	1,8	0,0	7,2
Bulgaria	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
UE	2870,3	1187,8	8079,0	12137,1	2892,3	1253,6	9232,7	13378,7
<i>(1): Urbano e industrial,</i>								
<i>(2): Plantas agrícolas descentralizadas, planta de metanización de residuos urbanos, centralizado co-digestión de las plantas</i>								

La producción y la utilización del biogás procedente de la digestión anaerobia de residuos orgánicos de desechos urbanos, proporciona claramente beneficios ambientales y socioeconómicos para la sociedad en su conjunto. Se contribuye así, al desarrollo económico y social del país.

Tabla 1. 2. Producción bruta de electricidad de biogás en la U.E. (Ktep, miles de toneladas equivalentes de petróleo)

País	2012			2013		
	Plantas de electricidad	Plantas de calor y potencia combinadas	Electricidad total	Plantas de electricidad	Plantas de calor y potencia combinadas	Electricidad total
Alemania	5916,0	21322,0	27238,0	6338,0	22662,0	29000,0
Italia	2160,0	2458,0	4618,0	3435,0	4013,0	7448,0
Reino Unido	5249,2	625,0	5874,2	5265,7	665,0	5930,7
República Checa	55,0	1412,0	1467,0	55,0	2239,0	2294,0
Francia	754,9	530,0	1284,9	893,6	627,4	1521,0
Países Bajos	68,0	940,0	1008,0	60,0	906,0	966,0
España	765,0	101,0	866,0	802,1	105,9	908,0
Polonia	0,0	565,4	565,4	0,0	882,5	882,5
Austria	592,0	46,0	638,0	574,0	41,0	615,0
Bélgica	90,4	573,1	663,5	81,5	516,5	598,0
Dinamarca	2,5	375,7	378,2	1,7	255,3	257,0
Portugal	199,0	10,0	209,0	238,0	10,1	248,0
Hungría	153,4	81,3	234,7	100,3	142,5	242,8
Letonia	0,0	223,0	223,0	0,0	223,0	223,0
Grecia	40,0	164,3	204,3	39,2	177,2	216,4
Eslovaquia	88,0	102,0	190,0	94,0	110,0	204,0
Irlanda	175,0	24,0	199,0	175,9	24,1	00,0
Eslovenia	4,9	148,2	153,0	4,2	136,8	141,0
Finlandia	57,0	82,0	139,0	57,4	82,6	140,0
Croacia	0,0	56,8	56,8	0,0	63,2	6302
Lituania	0,0	42,0	42,0	0,0	59,0	59,0
Luxemburgo	0,0	57,9	57,9	0,0	55,3	55,3
Chipre	0,0	50,0	50,0	0,0	52,0	52,0
Rumanía	0,0	19,0	19,0	0,0	25,8	25,8
Estonia	0,0	15,8	15,8	0,0	21,0	21,0
Suiza	0,0	22,0	22,8	0,0	12,0	12,0
Malta	0,0	2,0	2,0	0,0	3,0	3,0
Bulgaria	0,0	0,3	0,3	0,0	0,5	0,5
UE	16370,4	30048,8	46419,1	18215,6	34111,6	52327,2

Tabla 1. 3. Producción bruta de calor del biogás en la U.E. (Ktep)

País	2012			2013		
	Plantas de calor	Plantas de calor y potencia combinadas	Total	Plantas de calor	Plantas de calor y potencia combinadas	Total
Italia	0,3	138,5	138,8	0,3	200,8	201,1
Alemania	33,2	47,8	81,0	33,5	70,5	104,0
Dinamarca	5,9	29,5	35,5	4,2	20,7	24,8
Francia	2,8	10,6	13,4	2,8	10,6	13,4
República Checa	0,0	8,7	8,7	0,0	11,6	11,6
Suiza	5,4	5,7	11,2	5,4	5,7	11,2
Letonia	0,0	10,9	10,9	0,0	10,9	10,9
Eslovenia	0,0	9,3	9,3	0,0	8,8	8,8
Finlandia	6,2	1,6	7,8	6,2	1,6	7,8
Polonia	0,3	4,8	5,1	0,0	7,2	7,2
Bélgica	0,0	6,6	6,6	0,0	6,6	6,6
Austria	1,9	5,2	7,1	1,9	4,4	6,3

Tabla 1. 3. Producción bruta de calor del biogás en la U.E. (Ktep) (Continuación)

País	2012			2013		
	Plantas de calor	Plantas de calor y potencia combinadas	Total	Plantas de calor	Plantas de calor y potencia combinadas	Total
Países Bajos	0,0	4,4	4,4	0,0	3,7	3,7
Rumanía	0,9	2,4	3,3	0,9	2,4	3,3
Croacia	0,0	2,7	2,7	0,0	3,0	3,0
Eslovaquia	0,0	2,7	2,7	0,0	2,9	2,9
Lituania	0,0	1,2	1,2	0,0	2,3	2,3
Hungría	0,4	0,9	1,3	0,4	0,9	1,3
Luxemburgo	0,0	1,0	1,0	0,0	1,1	1,1
Chipre	0,0	1,0	1,0	0,0	1,0	1,0
Estonia	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
UE	57,4	295,8	353,2	55,6	376,8	432,4

1.2. Biogás

Aunque la composición del biogás es una mezcla principalmente de metano y dióxido de carbono, puede contener pequeñas cantidades de nitrógeno, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno (Manual del Biogás, 2011). Esta composición varía dependiendo tanto del material que se use como materia prima para su producción, como de los valores de variables de operación tal como temperatura y acidez del sustrato. El biogás se produce mediante la digestión anaerobia de la biomasa, en presencia de microorganismos específicos.

La producción y la utilización del biogás procedente de la digestión anaerobia de residuos orgánicos de desechos urbanos, proporciona claramente beneficios ambientales y socioeconómicos para la sociedad en su conjunto. Se contribuye así, al desarrollo económico y social del país.

1.2.1. Ventajas del biogás

Las **ventajas** del biogás se pueden clasificar en aquellas que benefician a la sociedad y las que benefician a los ganaderos (Al Seadi, et al., 2008).

Entre las que benefician a la sociedad se destacan las siguientes:

- Es una fuente de energía renovable.

Actualmente el suministro de energía proviene, principalmente, de las fuentes de energía fósiles. Estas fuentes, restos fosilizados de plantas y animales muertos que han estado expuestos al calor y a la presión durante millones de años en la corteza

terrestre, por lo cual, los combustibles fósiles son recursos no renovables y sus reservas se agotan más rápido que los que se están formando.

A diferencia de los combustibles fósiles, el biogás es completamente renovable ya que se produce por la biomasa, que es un almacenamiento vivo de energía solar mediante la fotosíntesis. La producción de biogás no solo mejora el balance energético de país, sino que también realiza una importante contribución a la conservación de los recursos naturales y a la protección del medio ambiente.

- Reduce las emisiones de los gases de efecto invernadero y la mitigación del calentamiento global.

En la combustión de combustibles fósiles se liberan grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, lo que supone un aumento de su concentración y, al ser el CO_2 un gas de efecto invernadero, provoca el calentamiento global. La diferencia principal entre los combustibles fósiles y el biogás es que el CO_2 del biogás se toma de la atmósfera por la actividad fotosintética de las plantas.

La producción de biogás por digestión anaerobia también reduce las emisiones de metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) procedentes de la combustión de los combustibles fósiles. Si se reemplaza los combustibles fósiles por biogás para producir energías y como combustible para los medios de transporte se producirá una reducción de las emisiones de CO_2 , CH_4 y N_2O , lo que contribuye a mitigar el calentamiento global.

- Reduce los desperdicios.

Una de las principales ventajas de la producción del biogás es la capacidad de transformar el material de desecho en un recurso valioso utilizándolos como sustratos para la digestión anaerobia. Muchos países europeos se enfrentan a graves problemas asociados con la producción excesiva de residuos orgánicos de la industria, la agricultura y los hogares. Por ello, la producción de biogás es una excelente manera de cumplir con las normativas nacionales y europeas que son cada vez más estrictas en la materia, y para utilizar los residuos para la producción de energía, seguido por el reciclado del sustrato digerido como fertilizante. También contribuye en la reducción del volumen de los residuos y los costes de su eliminación.

- Creación de empleo.

La producción de biogás a partir de digestión anaerobia requiere personal para la producción, recogida y transporte de la materia prima, al igual que para la fabricación de los equipos técnicos, la construcción, operación y mantenimiento de las plantas de

biogás. Esto contribuye a la creación de nuevas empresas, alguna de ellas con un importante potencial económico, aumentarán los ingresos en las zonas rurales y se crearán nuevos puestos de trabajos.

- Uso final flexible y eficiente.

El biogás es un portador de energía flexible y adecuado para muchas aplicaciones diferentes. Las aplicaciones más simples del biogás son uso directo para la cocina y la iluminación, pero también puede usarse para la generación de calor y electricidad.

Las **ventajas** que benefician a los ganaderos se enumeran a continuación:

- Ingresos adicionales.

La producción de materia prima en combinación con la operación de las plantas de biogás hace las tecnologías de biogás económicamente atractivas para los agricultores y les proporciona ingresos adicionales. Los agricultores reciben, de esta manera, una nueva e importante función social como proveedores de energía y los tratamientos de residuos.

- El digestato es un excelente fertilizante.

El digestato es el subproducto semi-líquido resultante de la digestión anaerobia y tienen un uso potencial como fertilizante rico en nitrógeno, fósforo, potasio y micronutrientes que se pueden aplicar a los suelos con el equipo habitual para la aplicación de estiércol líquido. En comparación con el estiércol crudo, el digestato ha mejorado la eficiencia del fertilizante debido a una mayor homogeneidad, la disponibilidad de nutrientes, una mejor relación carbono/nitrógeno y la reducción de olores.

- Ciclo cerrado de nutrientes.

El biogás a partir de digestión anaerobia de residuos orgánicos ofrece un ciclo de nutrientes y carbono cerrado. El metano se usa para la producción de energía y el dióxido de carbono es liberado a la atmósfera y vuelve a ser captado por la vegetación durante la fotosíntesis. La producción de biogás puede ser perfectamente integrada en la agricultura convencional y orgánica, donde el digestato puede sustituir a los fertilizantes químicos producidos con el consumo de grandes cantidades de energía fósil.

- Seguridad veterinaria.

Al aplicar el digestato como fertilizante se mejora la seguridad veterinaria. Con el fin de ser adecuado para su uso como fertilizante, el digestato se somete a un proceso de saneamiento controlado. Dependiendo del tipo de materia prima involucrado, el saneamiento puede ser proporcionado por el proceso de digestión anaerobia en sí, a través de un tiempo de retención mínimo garantizado del sustrato en el interior del digestor, a temperatura termófila, o puede hacerse en una etapa separada del proceso, por pasteurización o por esterilización a presión. En todos los casos de saneamiento es para inactivar patógenos, semillas de malas hierbas y otros peligros biológicos y para prevenir la transmisión de enfermedades a través de la aplicación del digestato.

1.2.2. Inconvenientes del biogás

El biogás no presenta muchas **desventajas**, pero se pueden considerar las siguientes:

- Lento progreso tecnológico.

Los sistemas actuales empleados para la obtención de biogás no son demasiado eficaces. A pesar de que la producción de biogás podría resolver los problemas energéticos a los que se enfrentan diversos países son pocos los inversores que están dispuestos a poner capital.

- Contiene impurezas.

El biogás contiene un gran número de impurezas, incluso después de los procesos de refinado. Cuando se usa como combustible para la compresión puede convertirse en corrosivo para las partes metálicas de los motores.

- No es atractivo a gran escala.

El proceso de utilización de biogás a gran escala no puede ser económicamente viable y puede ser muy difícil mejorar la eficiencia de los sistemas de producción.

- Es inestable.

Al ser inestable es propenso a explosiones si el metano se pone en contacto con el oxígeno y se convierte en inflamable en la naturaleza.

1.3. Obtención de biogás por medio de digestión anaerobia

La fermentación es un proceso bioquímico que consiste en la transformación de una sustancia orgánica en otra, generalmente más simple por la acción de un fermento. Es uno de los

procesos más frecuentes en la naturaleza por el que las moléculas orgánicas complejas se descomponen en sus componentes energéticos individuales de manera directa por medio de microorganismos (Biomasa: Digestores Anaerobios, 2007).

Cuando la fermentación se produce en ausencia de oxígeno y se prolonga el tiempo necesario da lugar a una mezcla de productos gaseosos, principalmente metano y dióxido de carbono, también conocida como biogás y un residuo semi-líquido (digestato), que consiste en una mezcla acuosa de materiales sólidos formada por los elementos minerales presentes inicialmente en la biomasa, nitrógeno, fósforo y compuestos de difícil degradación.

1.3.1. Etapas de la digestión anaerobia

El proceso de digestión anaerobia está formado por las cuatro etapas descritas a continuación (Lorenzo, et al., 2005):

1. **Hidrólisis:** consiste en una transformación controlada por enzimas extracelulares en la que las moléculas orgánicas complejas y no disueltas se rompen en compuestos susceptibles de emplearse como fuente de materia y energía para las células de los microorganismos.
2. **Acidogénesis:** etapa controlada por bacterias consistentes en la transformación de los compuestos formados en la primera etapa en otros compuestos de peso molecular intermedio, como dióxido de carbono, hidrógeno, ácidos y alcoholes alifáticos, metilamina, amoníaco y sulfhídrico.
3. **Acetogénesis:** etapa en la que los ácidos y alcoholes procedentes de la acidogénesis se van transformando por la acción de bacterias en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono.
4. **Metanogénesis:** transformación bacteriana del ácido acético y del ácido fórmico en dióxido de carbono y metano, y la formación de metano a partir de dióxido de carbono e hidrógeno.

Un esquema de este proceso se visualiza en la Figura 1.1.

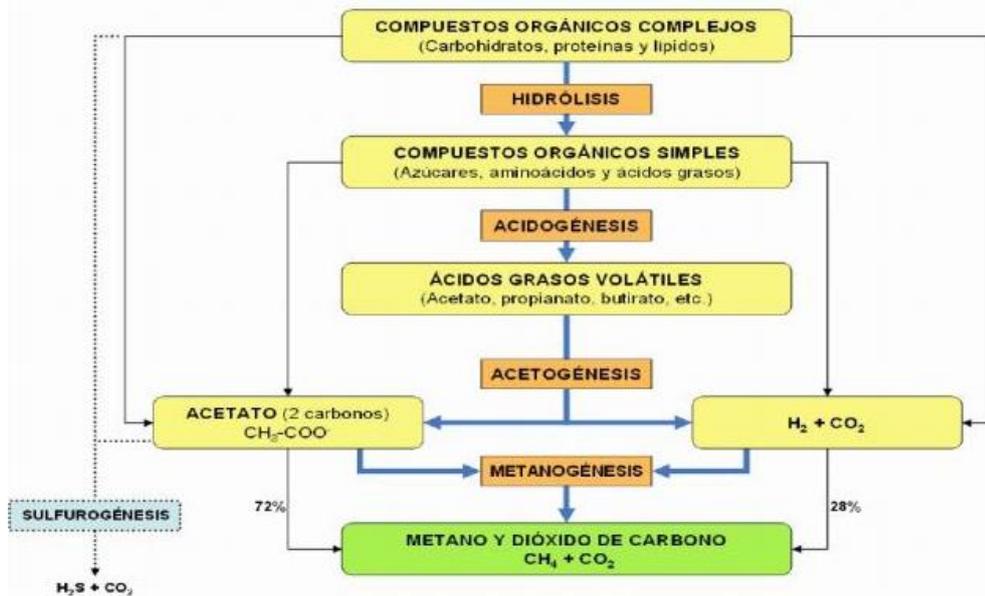


Figura 1. 1 Etapas de la digestión anaerobia (Fuente: Adaptado de Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gómez, E. 1991)

1.3.2. Factores que afectan al proceso

Para poder elaborar el proceso es necesario tener en cuenta unas condiciones ambientales y de operación convenientes (Agrowaste, 2013). Para ello, se deben controlar diversos parámetros ambientales, destacándose en orden de importancia los siguientes:

- pH: su valor en el digestor determinará la producción de biogás y su composición; por este motivo el rango óptimo es entre 7,5 y 8,5.
- Nutrientes: los valores deben asegurar el crecimiento de los microorganismos, aunque una de las ventajas inherentes al proceso de digestión anaerobia es la baja necesidad de nutrientes como consecuencia de su pequeña velocidad de crecimiento. El carbono y el nitrógeno son las fuentes principales de alimento de las bacterias formadoras de metano.
- Tóxico e inhibidores: estas sustancias inhiben el proceso y están presentes en el residuo antes de su digestión o bien se forman durante el mismo proceso fermentativo anaerobio. Son sustancias que reducen el rendimiento de la digestión e incluso pueden llegar a causar la desestabilización completa del proceso. Entre ellas se deshechan el amonio, ácido sulfhídrico, o los ácidos grasos de cadena larga.

Existen otros parámetros operacionales que hacen referencia a las condiciones de trabajo de los digestores, entre los cuales cabe destacar:

- **Temperatura:** a medida que aumenta la temperatura, aumenta la velocidad de crecimiento de los microorganismos y se acelera el proceso de digestión dando lugar a mayores producciones de biogás. De hecho, la temperatura de operación en el digestor está considerada uno de los principales parámetros de diseño, puesto que variaciones bruscas de temperatura en el mismo, pueden provocar desestabilización en el proceso. Se distinguen dos zonas, correspondientes a dos grupos de bacterias: bacterias mesofílicas, que se desarrollan entre 25°C y 45°C, y las bacterias termofílicas, entre 45°C y 65°C.
- **Agitación:** en función de la tipología de reactor debe transferirse al sistema el nivel de energía necesario para favorecer la transferencia de sustrato a cada población de bacterias, siendo necesario un equilibrio entre la buena homogeneización y la correcta formación de agregados bacterianos.
- **Tiempo de retención hidráulico:** es el cociente entre el volumen del digestor y el caudal de alimentación, es decir, el tiempo medio de permanencia del influente en el reactor, sometido a la acción de los microorganismos, para alcanzar los niveles de energía y/o reducción de la carga contaminante que se hayan prefijados.
- **Carga orgánica volumétrica:** cantidad de materia orgánica introducida diariamente en el digestor, expresada normalmente en sólidos volátiles, por unidad de volumen y tiempo.

Cuando el producto obtenido en una digestión anaerobia es un gas cuya composición no reúne los requerimientos para ser utilizados como biogás, es decir, una concentración de metano entre el 40 y 70%, este gas puede ser utilizado para obtener BioDME en un proceso catalítico heterogéneo. El BioDME, biodimetiléter, es un biocombustible de última generación que puede ser utilizado tanto como líquido, por sus propiedades análogas al biodiesel, o como gas, sustituyendo al gas licuado del petróleo o al propano.

1.4. Valorización de residuos

Según el Artículo 3 de la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, se define el término de valorización como “cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían

utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general”.

Referente a residuos se puede hablar de valorización energética, química y mecánica. A continuación, se pasa a definir cada una de estas valorizaciones.

- La valorización energética es una alternativa necesaria para optimizar la explotación de residuos/subproductos agroalimentarios, y consiste en la sustitución parcial de los combustibles fósiles tradicionales del sector (fundamentalmente craqueo del petróleo) por combustibles derivados de residuos. Existen varias técnicas de valorización energética que se pueden aplicar en función del tipo de residuo o subproducto a valorizar. Estas técnicas se clasifican en:
 - Métodos termoquímicos como combustión, pirólisis, gasificación e incineración. Este método precisa biomasa de poca humedad, su uso se restringe en varias ocasiones debido a que los subproductos de la industria agroalimentaria suelen presentar elevado contenido en agua. Esta biomasa está compuesta en su mayoría por celulosa, hemicelulosa y lignina, pero también tiene componentes minoritarios como son la humedad mencionada anteriormente, la materia orgánica no extraíble y los extraíbles. Para conocer la cantidad correspondiente a cada uno de estos compuestos en una muestra de residuo determinada es necesario realizar un análisis termogravimétrico (TGA) que mide la cantidad y rapidez del cambio en peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo en una atmósfera controlada.
 - Métodos químicos como la producción de biodiesel mediante transesterificación.
 - Métodos bioquímicos incluyendo producción de bioetanol mediante fermentación alcohólica y producción de biogás a través de la fermentación o digestión anaerobia.

En estos dos últimos casos y en bibliografía específica se suele hablar de valorización química de residuos.

- La valorización mecánica, hace referencia a la valorización de residuos referidos a la utilización directa de la biomasa sólida de éstos convertidos en pellets, aprovechando su alto contenido calórico. Es el caso, por ejemplo, de la pulpa y las cáscaras de

semillas oleaginosas no comestibles, tal como, la *Jatropha Curcas* que, tras un proceso de molienda y deshidratación, pueden convertirse en pellets o gránulos aptos como combustibles directos. Lo mismo se le puede aplicar a materias resultantes de os cartuchos de filtración empleados para la extracción del aceite de tales semillas o equivalentes.

1.4.1. Principales características técnicas de los residuos orgánicos para su uso en digestión anaerobia

Las características técnicas fundamentales a tener en cuenta en un residuo o mezcla de residuos para su valorización química en forma de biogás se describen a continuación:

- Sólidos Totales (ST): indican el porcentaje de sólidos totales que forman la materia fresca. El agua contenida en los residuos no produce biogás y, por tanto, ocupa un volumen aprovechado en el digester. Sin embargo, resulta imprescindible para que el proceso fermentativo se desarrolle adecuadamente a nivel microbiológico. Por este motivo debe alcanzarse un equilibrio entre la productividad de biogás asociada al aporte de sólidos y la humedad necesaria para la digestión.
- Sólidos Volátiles (SV): consisten en el porcentaje de sólidos totales que se volatilizan mediante calcinación a 550°C, es decir, la pérdida por ignición. Representa la medida de la materia orgánica máxima que se transforma en biogás mediante la digestión anaerobia mesófila o termófila de los compuestos orgánicos (Obregón, et al., 2016).
- Sólidos Fijos (SF): son el residuo de sólidos totales, disueltos o suspendidos, después de llevar una muestra a sequedad durante un tiempo determinado a 550°C.
- Poder Calorífico (PC): cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión, referida a la unidad de masa del combustible. El poder calorífico expresa la mayor cantidad de energía que es capaz de liberar la unión química entre un combustible y el comburente, y es igual a la energía que mantenía unidos a los átomos en las moléculas de combustible menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias formadas en la combustión. Existen dos tipos de poderes caloríficos:
 - Poder Calorífico Inferior (PCI): cantidad de calor disponible realmente en el proceso de combustión para captarlo y utilizarlo.
 - Poder Calorífico Superior (PCS): mide la cantidad total de calor que se producirá mediante la combustión. Sin embargo, una parte de ese calor permanecerá en el calor latente de la evaporación del agua existente en el

combustible durante la combustión. El PCS se emplea para conocer la valorización energética, comentada anteriormente, debido al pequeño contenido en humedad que posee la biomasa y puede relacionarse con el análisis termogravimétrico (Álvarez, et al., 2012).

- Sustancias inhibitorias: compuestos que están presentes en el residuo antes de su digestión o que se forman durante el proceso de digestión anaerobia. Estas sustancias reducen el rendimiento de la digestión e incluso pueden llegar a causar la desestabilización completa del proceso fermentativo (Agrowaste, 2013).

1.5. Biogás a partir de *Jatropha Curcas*

La *Jatropha Curcas* es una oleaginosa de la familia Euphorbiceae que crece bajo condiciones subtropicales, puede soportar condiciones extremas de sequía severa y baja fertilidad del suelo. La Jatrofa es capaz de crecer en suelos pobres y, por ello, puede ayudar a la recuperación de tierras y restauración de áreas erosionadas. Además, sus semillas se consideran tóxicas, por lo tanto, no son un alimento y desempeñan un papel importante en la disuasión de ganado protegiendo los alimentos y otros cultivos de valor comercial o alimentario. Por estas cualidades es una planta adecuada para la producción de biogás.

La Jatrofa es un arbusto alto que puede crecer hasta 6 metros de altura con un tiempo de vida de 50 años aproximadamente. Su tronco tiene un diámetro de 20 cm, posee una corteza lisa y su madera tiene una textura blanda (*Manual de Jatropha*, 2009).



Figura 1. 2. Jatropha Curcas

La planta comienza a producir después del primer año, aunque es en su cuarto año cuando su producción es máxima y, mientras las condiciones de temperatura y humedad sean la

adecuadas, se extenderán indefinidamente. La maduración de los frutos tiene lugar entre 60 y 100 días después de la floración.

El fruto de la Jatrofa tiene forma redonda de color verde y al madurar toma un color marrón. Dentro del mismo se encuentran tres semillas de color negro que miden 18 mm de largo, 12 mm de ancho y 10 mm de espesor, estas medidas pueden variar en una misma planta y entre semillas de diferentes procedencias.



Figura 1. 3. Frutos y semillas de la Jatropha Curcas

Estas semillas son empleadas para la obtención del aceite que dará lugar al biocombustible o biodiesel obteniéndose como subproducto glicerina, subproducto que podría mezclarse con otros residuos para obtener biogás. Otro subproducto que se considera residuo para la obtención de biogás es el conocido como “torta”, tanto puro como mezclado con otros residuos. Para obtener la torta es necesario triturar las semillas sin cáscara, introducirlas durante 24 horas en una estufa a 40°C para su deshidratación, colocarlas en un cartucho elaborado con papel de filtro y realizar la extracción de aceite con hexano (Suárez, 2016). Una vez realizada la extracción la cantidad de semilla que queda en el interior del cartucho es la torta. La torta se caracteriza por tener un 57% de proteína bruta, carbohidratos, lípidos, un alto contenido de nitrógeno, fósforo y potasio. Sin embargo, posee un alto contenido en curcasina y ácido jatrófico responsables de la toxicidad de la semilla, aunque a veces se suele utilizar en abonos orgánicos y para raciones animales después de la detoxificación.

Otros subproductos de esta planta son el grano, que tiene un amplio uso en la medicina ya que se usa como purgante, para tratamientos de la piel, de la hidropesía, la gota, parálisis y reumatismo; las raíces se emplean como diurético y antileucémico; y las hojas, que se aprovechan para enfermedades de la piel, reumatismos y contra la sífilis. Y, por último, se

encuentra el látex, sustancia líquida de color blanco que se encuentra en las ramas de la planta y tiene un uso medicinal como cicatrizante hemostático y purgante.

Como ya se ha comentado anteriormente todos estos subproductos se pueden emplear como residuos en la digestión anaerobia para la obtención de biogás.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este Trabajo Fin de Grado es estudiar la valorización de los diferentes residuos que se producen en la obtención de biocombustible a partir de la producción de *Jatropha Curcas* analizando las posibles vías y su potencial. Como residuos se utilizaron los restos de pulpa y cáscara obtenidos tras la separación de la semilla del fruto y el pelado de la misma, la torta húmeda de sólidos procedente de la extracción del aceite y la glicerina obtenida a partir de la transesterificación del aceite de Jatropa.

Los objetivos específicos planteados en este trabajo se citan a continuación:

1. Revisión bibliográfica acerca de las distintas valorizaciones a las que pueden ser sometidos los subproductos o residuos orgánicos de manera que sea viable su transformación en productos de alto valor añadido.
2. Caracterización de las mezclas de residuos a estudiar mediante sus contenidos en sólidos totales, sólidos fijos y sólidos volátiles
3. Realización de estudios de producción y composición de biogás mediante digestión anaerobia a partir de las mezclas de residuos.
4. Estudio de la posible aplicación de algunos de os residuos de forma directa como combustible sólido.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

En este apartado se detallan los productos químicos y los procedimientos experimentales empleados para la realización de este Trabajo Fin de Grado, TFG, junto con las instalaciones donde se han realizado.

3.1. Productos químicos

Los productos químicos empleados en este estudio son los que se nombran a continuación:

- Agua destilada
- Ácido clorhídrico HCl, Merk 37%
- Cloruro de amonio (NH₄Cl), Sigma-Aldrich 99,5-100,5%
- Carbonato cálcico (CaCO₃), Riser
- Disolución buffer de pH 7,0
- Lentejas de hidróxido sódico (NaOH), Schalau 99%
- Nitrógeno, como atmósfera inerte

3.2. Instalación experimental

En este trabajo se realizaron estudios de valorizaciones de mezclas de residuos, incluyendo los de *Jatropha Curcas* y glicerina resultante de la fabricación de biodiesel obtenido en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química. En primer lugar, se estudió la valorización química realizando ensayos de digestiones anaerobias con distintas mezclas de residuos para comparar las producciones y calidades de los biogases resultantes. Complementando este estudio se realizaron análisis del contenido en sólidos totales, fijos y volátiles de los residuos, antes y después de ser sometidas a los experimentos de digestión anaerobia.

En segundo lugar, se realizaron los análisis de las mezclas de residuos estudiados relacionados con su valorización energética. En este caso se calcularon sus poderes caloríficos a partir de sus ensayos llevados a cabo en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI).

Y como tercera parte del trabajo experimental de esta memoria, se recoge información técnica acerca de la posible utilización de los residuos a estudiar como combustibles directos convertidos en pellets. La viabilidad técnica de la conversión de la pulpa deshidratada y las cáscaras de las semillas de la *Jatropha Curcas* en pellets, así como incluso el residuo de los cartuchos de filtración una vez usados en la extracción del aceite de estas semillas, está claramente justificado desde el punto de vista químico dado el alto contenido calórico de las

mismas (Angulo, 2015; Agung, et al., 2012). En futuros trabajos, similares a este TFG, se podría recomendar la realización de trabajos experimentales relacionados con las valorizaciones mecánicas de estos residuos y similares. Para ello, simplemente, sería necesario llevar a cabo una operación de reducción del tamaño del residuo, como es la molienda, dado que los pellets, generalmente de forma cilíndrica, no deben ser superiores a 5 cm de longitud ni 20 mm de diámetro (Lomas, et at, 2001). Otra variable a tener en cuenta debe ser su contenido de humedad, que no puede superar el 5%, resuelto fácilmente haciendo pasar residuo, por ejemplo, por un sistema de secado.

En este caso, al igual que en el de las otras valorizaciones sería necesario el análisis de viabilidad económica para justificar el diseño y puesta a punto de instalaciones donde se llevarán a cabo estos reciclajes de los residuos transformándolos en productos de alto valor añadido.

A continuación, se describen los procedimientos seguidos y los equipos utilizados para cada una de las valorizaciones estudiadas.

3.2.1. Ensayos de Fermentación Anaerobia (VALORIZACIÓN QUÍMICA)

Las mezclas ensayadas combinan distintos residuos de *Jatropha Curcas*, como son la pulpa (P), la torta (T) y la cáscara (C); y la glicerina (G) resultante de la fabricación de biodiesel. La pulpa consiste en la parte externa del fruto de la Jatrofa, o zona que cubre las semillas, y dado el tiempo que ha pasado desde la extracción de la misma se ha secado al completo. La cáscara es la fina capa oscura que envuelve a la semilla, y la torta, tal como se ha comentado, es la cantidad de semilla triturada que permanece en el cartucho después de haber realizado la extracción de su aceite. Cada uno de estos residuos se muestra de manera individual en la imagen de la Figura 3.1.

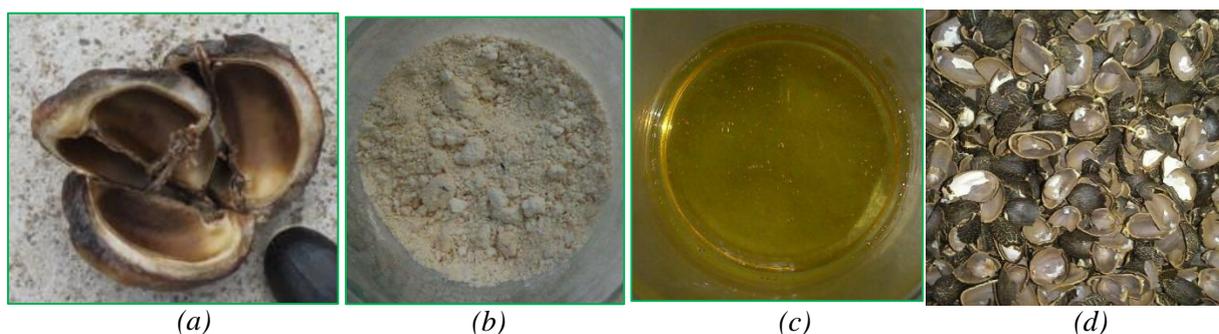


Figura 3. 1. (a) pulpa, (b) torta, (c) glicerina, (d) cáscara

Estos residuos se combinaron con los siguientes contenidos, resultando tres tipos de mezclas:

- 60% Torta-40% Pulpa
- 60% Torta-40% Glicerina
- 60% Torta-40% Cáscara

Y, además, se emplearon los residuos de pulpa, torta y glicerina de forma independiente.

En la Tabla 3.1 se presentan los residuos utilizados en los experimentos de digestión anaerobia y sus correspondientes identificaciones, empleadas en el apartado de resultados y discusión.

Residuos	Identificación
100% Pulpa	P
100% Torta	T
100% Glicerina	G
60% Torta-40% Pulpa	TP
60% Torta-40% Glicerina	TG
60% Torta-40% Cáscara	TC

- Instalación experimental: Set de Biodigestores

La instalación para llevar a cabo los ensayos de digestión anaerobia consistió en un set de doce biodigestores colocados en el interior de un baño termostático, tal como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3. 2. Set de biodigestores

Los biodigestores consisten en frascos de vidrio de 250ml, con tapón plástico de rosca. Cada uno de ellos se acopló a sendos recipientes cilíndricos de cristal de 1 litro de capacidad y 9,2 cm de diámetro, para la medida de la producción diaria del gas. Se preparó un total de seis

mezclas por duplicado debido a que la extracción del gas correspondiente podría alterar el equilibrio del sistema y falsear la medida de la producción del gas. Por ello, los seis digestores situados a la izquierda en el baño termostático están destinados para la medida precisa de la producción diaria de gas, mientras que los situados a la derecha, y mediante un sistema adecuado de toma de muestra, fueron los destinados para la extracción de los correspondientes gases. La temperatura del baño termostático se mantuvo en 31,5°C para favorecer las condiciones mesofílicas, que tal como se comentó en la parte introductoria, era la óptima en estos procesos de fermentación anaerobia dado que permite la descomposición completa de la materia orgánica.

Respecto al análisis de las muestras se utilizó la cromatografía de gases como técnica de laboratorio. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases, Agilent Technologies 7820A, disponible en la línea de investigación y adquirido expresamente para el estudio de la composición de un biogás. Resaltar de este cromatógrafo, cuya imagen se muestra en la Figura 3.3. (a), la existencia de dos columnas cromatográficas, una empacada y otra capilar para la detección, entre otros, del CO₂ y CH₄ presente en el biogás, y sus condiciones de operación especificadas en la Figura 3.3 (b).

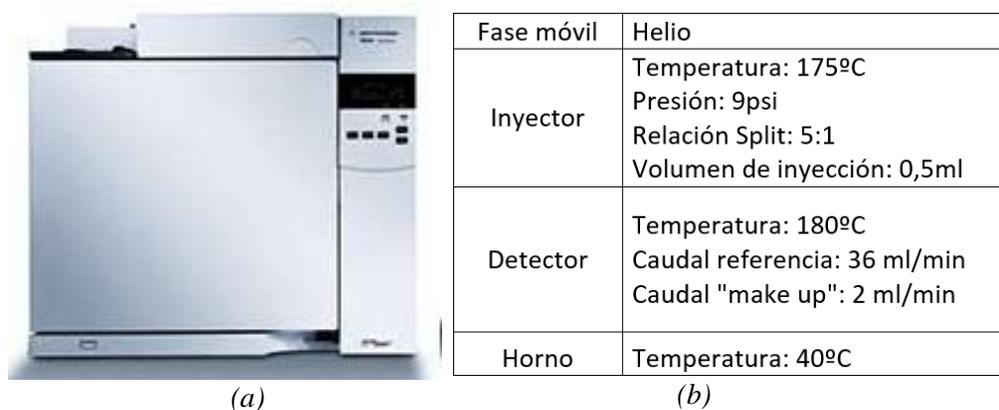


Figura 3. 3. (a) Cromatógrafo de gases; (b) Condiciones de operación

Este equipo estaba conectado a un ordenador para procesar los datos mediante el software de análisis y control “OpenLab CDS ChemStation”, el cual integraba los picos correspondientes a los gases que componen el biogás, CH₄ y CO₂, generando posteriormente el cromatograma especificando las áreas de cada compuesto ($\mu\text{V}\cdot\text{s}$) y su correspondiente composición.

El procedimiento experimental realizado para llevar a cabo las digestiones anaerobias se describe con detalle a continuación.

Se utilizaron los seis tipos de muestras presentados en la Tabla 3.1. Inicialmente se pesaban 30 g de residuos, previamente cortados y triturados al máximo, directamente en el biodigestor. A cada uno de ellos se les añadió 145 ml de agua destilada para hidratar las muestras, 2,4 g de NH_4Cl para proporcionar al medio una fuente de nitrógeno, 5ml de disolución buffer para regular el pH, y 250 mg de CaCO_3 para controlar la alcalinidad y asegurar, de esta forma, la capacidad tampón evitando, en lo posible, la acidificación del medio. A continuación, se midió el pH para verificar que estuviere, como bien se ha comentado en la introducción, entre 7,5 y 8,5 unidades de pH. En los casos de bajos valores del pH se añadió la cantidad necesaria de lentejas de NaOH para llevar el sistema al pH óptimo. Seguidamente se cerró el biodigestor, se aplicó vacío durante unos minutos y se burbujeó con N_2 , con el fin de crear una atmósfera inerte en el interior de cada digestor. Una vez hecho esto, se colocaron los biodigestores en el baño termostático, acoplándolos mediante sus correspondientes conexiones a sus recipientes de medida o medidores volumétricos. Estos medidores volumétricos se llenaron con una disolución de ácido clorhídrico de pH=2 para evitar la disolución del CO_2 . Se les colocó una tira de papel milimetrado en el lateral para poder medir la altura de disolución ácida desplazada y, por tanto, conocer la cantidad de biogás producido. En la Figura 3.4 se muestra un biodigestor y se frasco volumétrico, así como el baño termostático.

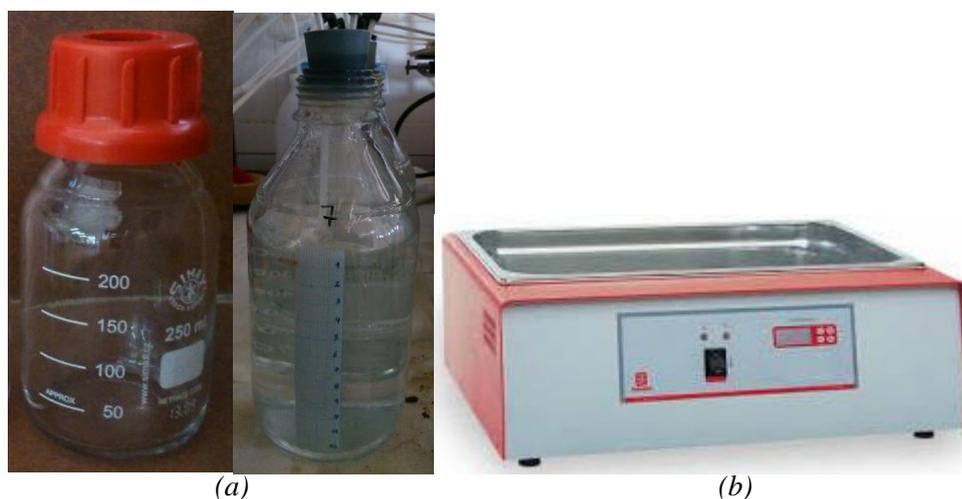


Figura 3. 4. (a) Biodigestor y frasco volumétrico; (b) baño termostático

Diariamente, de lunes a viernes y aproximadamente a la misma hora, se procedía a la medida de la altura de la disolución ácida desplazada, por lo cual, se dispone en el medidor volumétrico, una tira de papel milimetrado, y a la toma de la muestra de biogás

correspondiente. Previamente, se realizaba una agitación manual del digestor por si quedase algo de gas retenido en el interior del mismo.

Mediante la ecuación del volumen de un cilindro [3.1], se calculó el volumen de gas producido diariamente y dividiendo éste por la masa de la mezcla se determinó su caudal correspondiente [3.2].

$$V (ml) = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot h \quad [3.1]$$

$$Caudal \left(\frac{L}{kg} \right) = \frac{V (L)}{masa (kg)} \quad [3.2]$$

Cuando se comprobaba que la producción de biogás cesaba, al menos durante tres días, se procedía a abrir los biodigestores, medir su pH, que generalmente ya estaba en valores muy inferiores a lo deseado y reactivar el sistema ajustando, de nuevo, el pH. Para ello, se utilizaba NaOH en lentejas o escamas.

En cuanto al análisis de la composición del gas, se utilizó una jeringa de gases con válvula en la punta de manera que se extraía 1 ml de muestra y se llevaba al cromatógrafo de gases, ya operativo, situado dos plantas por debajo de donde se encontraba el set de biodigestores. Para tomar la muestra era necesario cerrar la válvula que conectaba el digestor con su frasco volumétrico e inyectar la aguja de la jeringa rápidamente en el septum del tapón del biodigestor para evitar posible escape del biogás. Asegurar que la muestra gaseosa fuese representativa del contenido del digestor, implicó llenar y vaciar el émbolo de la jeringa un par de veces antes de tomar la muestra gaseosa definitiva. El tiempo total del análisis para cada muestra en el cromatógrafo se estableció en cinco minutos puesto que el último componente en salir, el CO₂, se sabe que le corresponde un tiempo de retención de poco más de cuatro minutos.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran, a título de ejemplo, un cromatograma y la información que le acompaña de tiempos de retención y áreas correspondientes a los componentes de la muestra. En el cromatograma se observan los picos correspondientes a los gases existentes en el biogás analizado junto con su tiempo de retención.

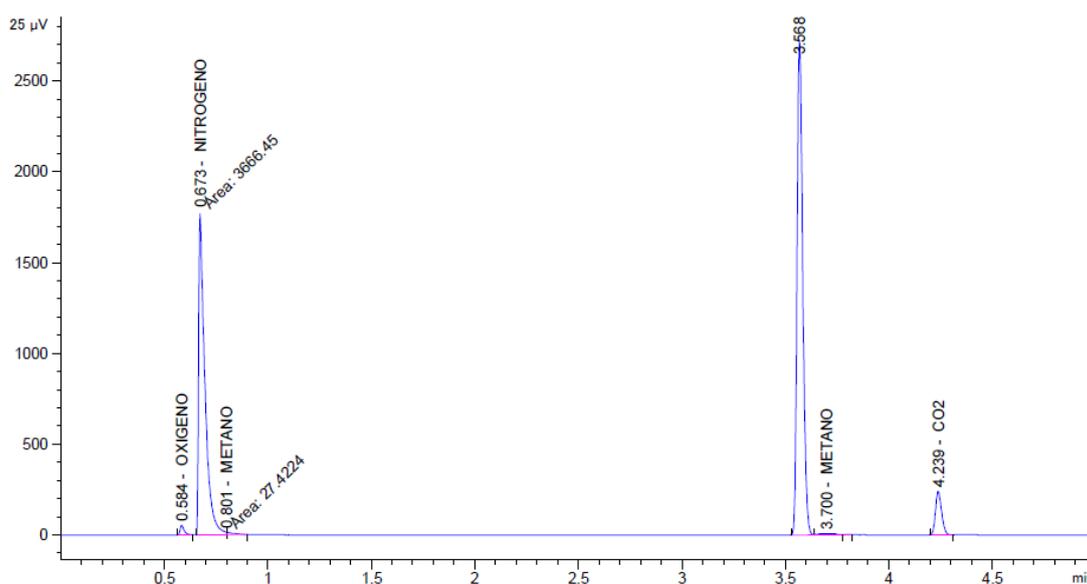


Figura 3. 5. Cromatograma

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [25 µV*s]	Area %	Name
1	0.584	BB	0.0206	72.13732	0.76027	OXIGENO
2	0.673	MM	0.0343	3666.44800	38.64156	NITROGENO
3	0.801	MM	0.0347	27.42243	0.28901	METANO
4	1.800		0.0000	0.00000	0.00000	CO
5	3.568	BB S	0.0292	5192.47949	54.72476	?
6	3.700	BB X	0.0905	33.85505	0.35681	METANO
7	4.239	BB	0.0320	496.01263	5.22759	CO2

Figura 3. 6. Composición muestra de biogás

Cabe destacar que los tres primeros picos, correspondientes al oxígeno, nitrógeno y posible metano, se analizan en la primera columna del cromatógrafo, mientras que en la segunda se analiza el dióxido de carbono. Asegurar la existencia del metano en el biogás implica su aparición en ambas columnas comprobando experimentalmente que la relación de áreas entre ellas está en torno a 1,4. Los porcentajes de CO₂ y CH₄ se calcularon según las ecuaciones [3.3] y [3.4].

$$\%CO_2 = \frac{\text{Área } CO_2}{\text{Área } CO_2 + \text{Área } CH_4} \quad [3.3]$$

$$\%CH_4 = \frac{\text{Área } CH_4}{\text{Área } CO_2 + \text{Área } CH_4} \quad [3.4]$$

3.2.2. Determinación del contenido en Sólidos Totales (ST), Fijos (SF) y Volátiles (SV)

Este ensayo se realizó a todas las muestras estudiadas de la Tabla 3.1, antes y después de ser sometidas a los experimentos de digestión o fermentación anaerobia. El material empleado fue el siguiente:

- Crisoles de porcelana
- Papel de filtro
- Equipo de filtración por vacío, compuesto de: embudo de membrana filtrante, bomba de vacío y matraz kitasato.
- Estufa
- Mufla
- Desecador con indicador coloreado de humedad
- Balanza analítica

En la Figura 3.7. se muestra una imagen de los crisoles, la estufa y la mufla empleados en este ensayo.

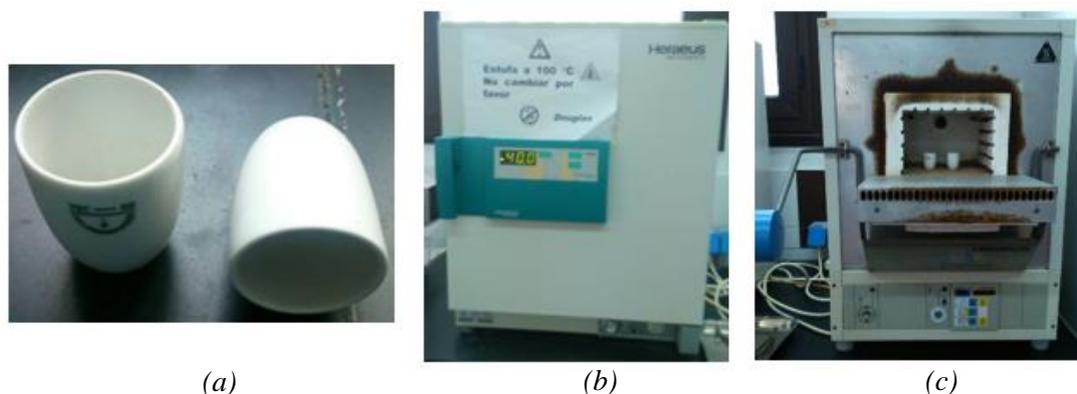


Figura 3. 7. (a) Crisoles de porcelana; (b) Estufa; (c) Mufla

A los residuos fermentados se les sometió a una filtración para la separación de los productos químicos empleados en la fermentación.

El procedimiento en ambos casos, comenzó pesando los crisoles y anotando sus valores correspondientes. Se les añadió un gramo de la muestra y se metieron en la estufa a 100°C donde permanecieron durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, toda la humedad que presentaba la muestra fue eliminado y para evitar que volviesen a hidratarse, se colocaron en un desecador hasta enfriarse. A continuación, se pesaron las muestras para conocer la cantidad

de residuo que había en base seca y se introdujeron en la mufla para calcinarse durante 1 hora a 550°C. Pasado este tiempo se dejó enfriar, nuevamente, en el desecador y se pesó, el contenido o ceniza que quedaba en los crisoles.

Para calcular el contenido en sólidos totales (ST), sólidos fijos (SF) y sólidos volátiles (SV) se emplearon las ecuaciones [3.5], [3.6] y [3.7] respectivamente.

$$ST (\% \text{ peso sobre residuos}) = \frac{B-A}{PM} \cdot 100 \quad [3.5]$$

$$SF (\% \text{ peso sobre totales}) = \frac{C-A}{B-A} \cdot 100 \quad [3.6]$$

$$SV (\% \text{ peso sobre totales}) = \frac{B-C}{B-A} \cdot 100 \quad [3.7]$$

Siendo:

- A: peso del crisol vacío (g)
- B: peso del crisol con la muestra después de secarse en la estufa (g)
- C: peso del crisol con la muestra después de calcinarse en la mufla (g)
- PM: peso de la muestra sólida en el crisol (1 g)

3.2.3. Determinación de Poderes Caloríficos de los residuos (VALORIZACIÓN ENERGÉTICA)

Como se comentó en la introducción, una de las características principales de cara a un uso energético de la biomasa es el poder calorífico, pero como la biomasa siempre presenta un pequeño contenido en humedad, generalmente se va a emplear el Poder Calorífico Superior (PCS). En bibliografía se encuentran datos que relacionan la caracterización química de la biomasa con su poder calorífico (Álvarez, et al., 2012). El análisis químico que conforma la biomasa en general indica la presencia de los siguientes componentes:

- Celulosa, homopolisacárido, principal componente de las paredes celulares de los árboles y plantas.
- Hemicelulosa, heteropolisacáridos que, junto con la celulosa, constituye las paredes celulares de las plantas.
- Lignina, sustancia natural que forma parte de la pared celular de muchas células vegetales, responsables de la dureza y resistencia de la planta.

- Extraíbles, compuestos que pueden influir en las propiedades y calidad de la biomasa.
- No extraíbles, representados por las cenizas.
- Humedad

En el caso del trabajo que aquí se presenta fueron las muestras identificadas como T y C las que se sometieron a un análisis termogravimétrico, TGA, en el SEGAI de la ULL, para conocer su composición química. A estos residuos de la *Jatropha Curcas*, al contener un menor porcentaje de humedad, se les consideran los más eficaces para ser utilizados de manera energética. En este ensayo se utilizó una balanza, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador.

El análisis fue realizado por el técnico del servicio al que se le hizo llegar, aproximadamente, 30 mg de la muestra. En este ensayo la muestra, unos 20 mg, se colocó en una cápsula de platino y se suspendió mediante un alambre en el interior del horno. Los resultados obtenidos se presentaron como gráficas, en las que se diferenciaban cinco zonas correspondientes a las zonas de descomposición de los componentes de la muestra:

- Zona I, $T(^{\circ}\text{C}) < 100$, deshidratación de la muestra
- Zona II, $100 < T(^{\circ}\text{C}) < 250$, descomposición de los extractos
- Zona III, $250 < T(^{\circ}\text{C}) < 350$, descomposición de la hemicelulosa
- Zona IV, $350 < T(^{\circ}\text{C}) < 500$, descomposición de celulosa
- Zona V, $T(^{\circ}\text{C}) > 500$, descomposición de lignina y ceniza

Por otra parte, el contenido de cenizas de estas muestras se determinó de la siguiente manera: se pesó un crisol vacío, se le añadió 1 g de muestra, se introdujo en la estufa durante 2 horas a 120°C , se dejó enfriar en el desecador para pesarlo nuevamente. A continuación, se introdujo en la mufla durante 24 horas a una temperatura de 575°C , para volver a pesarlo tras su enfriamiento. Tal análisis se realizó, a cada muestra, por duplicado.

3.2.4. Propuesta de fabricación de Pellets (VALORIZACIÓN MECÁNICA)

Los pellets, como se ha dicho, son un producto totalmente natural, catalogado como biomasa sólida, el cual está formado por cilindros muy pequeños, de unos pocos milímetros de diámetro.

En este trabajo, como se comentó, se plantea la posibilidad de elaborar pellets a partir de residuos de *Jatropha Curcas*, como la pulpa, la cáscara y la torta que se encuentran en el interior de los cartuchos de filtración tras realizar su extracción del aceite.

Según bibliografía reciente (Angulo, 2015), la pulpa de *Jatropha Curcas* contiene un poder calorífico de aproximadamente 2651 kcal/kg, con un 15% de humedad, por lo que puede emplearse como combustible, así como la cáscara de la semilla que presenta un poder calorífico de 4108 kcal/kg con un 10% de humedad por lo que también pueden ser empleado como portador de energía. Por todo esto, se propone en trabajos de investigación o TFG futuros el estudio de estos residuos transformados en pellets energéticos, para lo cual, a groso modo, se indica que las etapas que se requieren sería simplemente una reducción de residuos mediante, por ejemplo, una molienda y tamizado, garantizando un tamaño adecuado de estos residuos y una deshidratación mediante estufa o insuflando aire caliente para reducir su humedad. Finalmente, se elaborarían los cilindros de entre 7 y 20 mm de diámetro y de 3 a 5 cm de longitud con densidad aproximada de 800 kg/m³ utilizando una peletizadora (Lomas, et al., 2001).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados y su discusión de este Trabajo Fin de Grado que ha consistido en la valorización de los residuos del proceso de obtención de biodiesel a partir de *Jatropha Curcas*. La valorización de estos residuos se hará desde el punto de vista energético, tanto química como de forma directa mediante la elaboración de combustible sólido en forma de pellets. La valorización química/bioquímica consiste en la obtención de biogás mediante digestión anaerobia y dependiendo de su composición este biogás podría ser utilizado directamente como energía, o como materia prima para la obtención de BioDME. La valorización energética directa permite conocer, a partir de correlaciones empíricas encontradas en la bibliografía, los poderes caloríficos de los residuos estudiados y así determinar si son susceptibles de ser utilizado como combustibles sólidos en forma de pellets.

4.1. Estudio de la obtención de biogás. Valorización química de residuo

Como ya se ha comentado la valorización química, o más específicamente bioquímica, se realiza mediante la digestión anaerobia de los residuos para obtener un gas y un digestato que podría ser utilizado posteriormente como fertilizante, pero que no será objeto de este estudio. El gas obtenido se conoce generalmente como biogás, pero solo podrá ser utilizado energéticamente si su composición en metano está entre el 50 y el 70%, en caso de que la concentración sea menor podría ser utilizado para obtener BioDME.

A continuación, se analizará la influencia del tipo de materia en la producción de biogás obtenida de su digestato y de la de sus mezclas, así como la composición de dicho biogás. También se llevará a cabo un análisis del contenido en sólidos totales, fijos y volátiles de los residuos utilizados

4.1.1. Influencia del tipo de residuo en la producción de biogás.

La producción de biogás se medirá en litros, a temperatura ambiente, obtenidos por kilo de material utilizado. Como ya se comentó en el apartado 3.2.1 se midió la producción diaria de biogás para cada una de las materias primas estudiadas: pulpa de Jatrofa, cáscara de las semillas, torta procedente del proceso de extracción del aceite, glicerina procedente del proceso de obtención de biodiesel a partir de dicho aceite, así como mezclas torta-pulpa, torta-glicerina y torta-cáscara.

El proceso se estudió hasta que el volumen final se mantuvo constante y en ese momento se restituyó el pH y se estudió de nuevo la producción. El análisis se realiza primero del proceso antes de restituir el pH y después una vez restituido.

Previo a la restitución del pH:

Los valores de volúmenes obtenidos diariamente y la producción de gas para las diferentes materias primas estudiadas se presentan en las Tablas AI.1 a AI.6 que aparecen en el Anexo I. Cada una de las tablas corresponde a cada uno de los experimentos realizados y están marcados en colores más oscuros el día que se realizó la restitución del pH.

Se comenzará el estudio por el residuo de composición 100% Pulpa. Como se puede observar en las Tablas AI.1 a AI.6, de los dos sets de experimentos realizados la muestra que se reactivó más tarde fue la del experimento I, el día 27, mientras que la del experimento II se realizó el día 13. En el caso de que en este último no se hubiese realizado la restitución del pH, su producción final podría haberse mantenido constante por lo menos hasta el día 27.

Los valores de producción de biogás para este residuo se muestran en la Figura 4.1, donde se presentan como puntos los valores experimentales obtenidos.

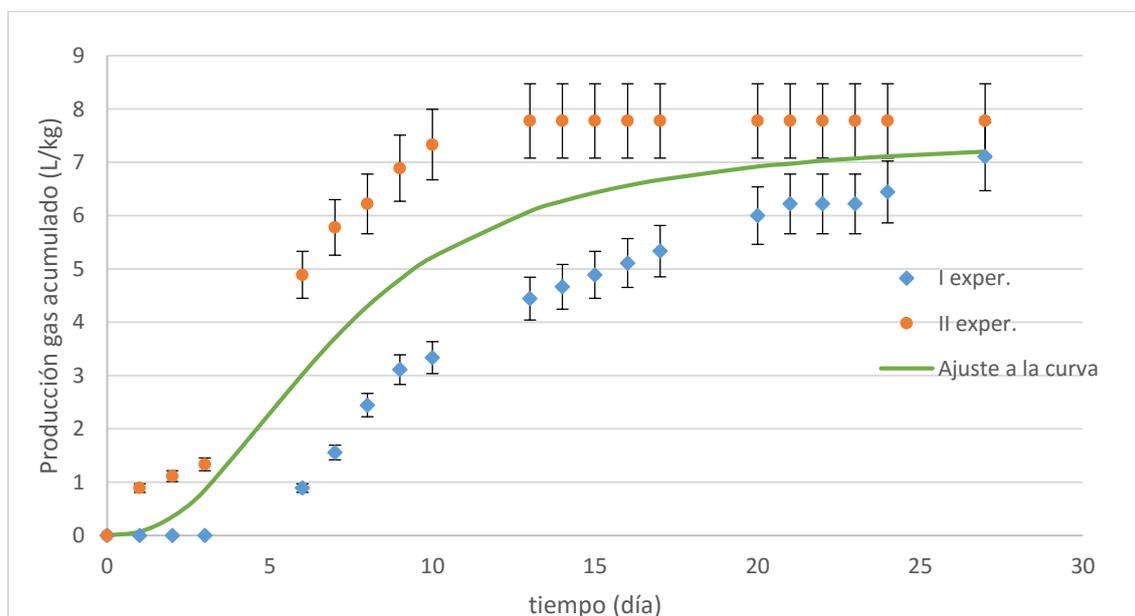


Figura 4. 1. Producción del residuo 100% Pulpa (sin reactivación)

Estos valores experimentales se han ajustado mediante el programa Tablecurve a una curva, representada por línea continua, del tipo:

$$P\left(\frac{L}{kg}\right) = \frac{a}{1 + b \cdot t^c} \quad [4.1]$$

Encontrando:

$$\begin{aligned} a &= 7,49 \\ b &= 2,162 \cdot 10^5 \\ c &= -2,39 \end{aligned}$$

Donde P es la producción de biogás a temperatura ambiente, 20°C, cuando el tiempo se mide en horas, siendo la producción final para este residuo de 7,2 L/kg.

Las barras de error muestran que la ecuación representa la producción final con una desviación del 8%.

Los valores de producción de biogás, cuando se utiliza la torta de semilla, procedente del proceso de extracción, se muestran en las Tablas AI.4, AI.5 y AI.6, y se representan en la Figura 4.2. Se presenta el mismo caso referente al momento de iniciar la reactivación de pH que en el caso anterior, pero para este residuo se dispone de otro set experimental realizado en el mismo grupo de investigación, Rodríguez A.V. (2015).

Los datos muestran que la producción de biogás para este residuo varía con el tiempo de forma análoga al anterior pudiendo ajustarse esta variación de nuevo a curvas del tipo de la ecuación [4.1], según:

$$P\left(\frac{L}{kg}\right) = \frac{38,02}{1 + 2,435 \cdot 10^6 t^{-4,07}} \quad [4.2]$$

En este caso, la ecuación se ajusta a los datos experimentales con una desviación de aproximadamente un 5%, para el experimento del set II y los datos de Rodríguez A.V. (2015), y con un error de un 10% para los del set I. Considerando todos los datos para estar en condiciones conservativas la producción final es de 38 L/kg.

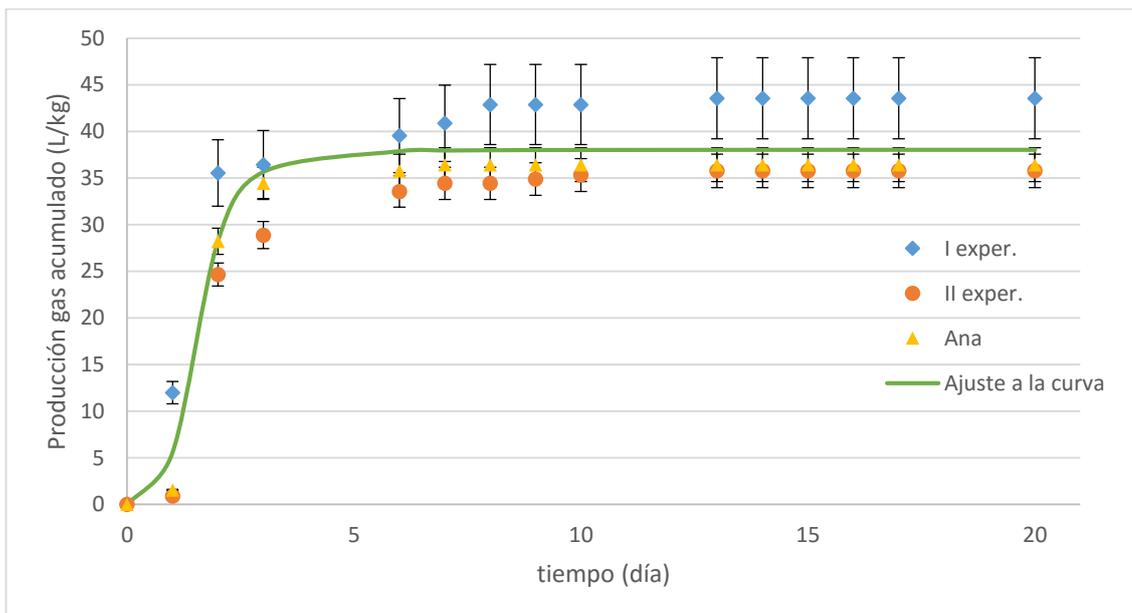


Figura 4. 2. Producción del residuo 100% Torta (sin reactivación)

El mismo estudio se ha realizado con las mezclas de torta-pulpa, torta-glicerina y torta-cáscara, todas ellas en una proporción 60-40 y preparadas según el procedimiento presentado en el apartado 3.2.1 de esta Memoria. Los datos de producción obtenidos se encuentran en las tablas AI.4, a AI.6 del Anexo I y se representan en las Figuras 4.3 a 4.5.

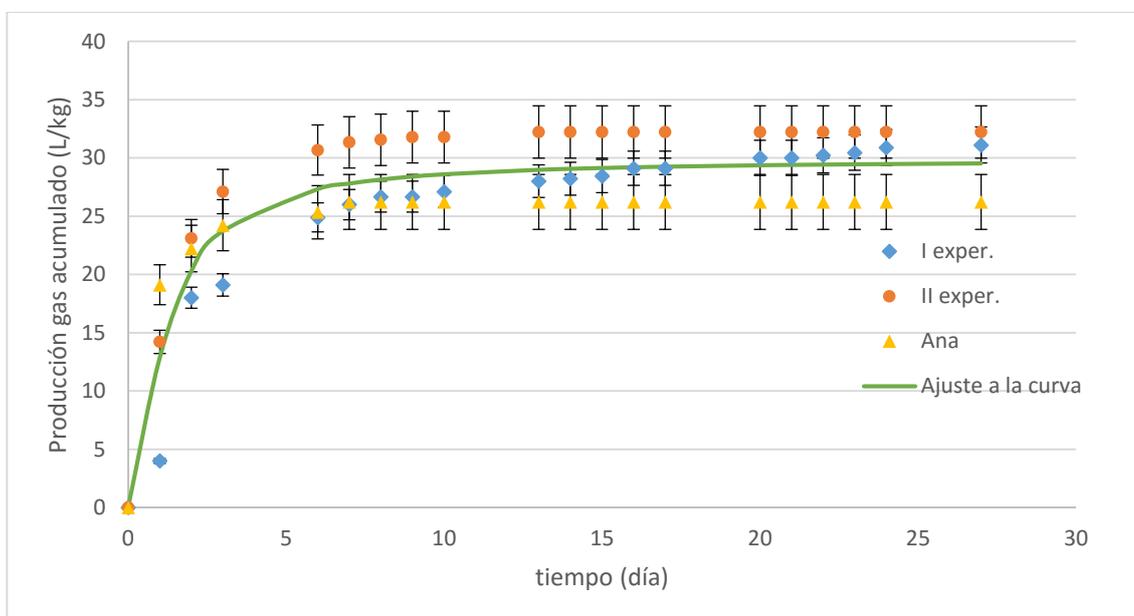


Figura 4. 3. Producción del residuo 60% Torta - 40% Pulpa (sin reactivación)

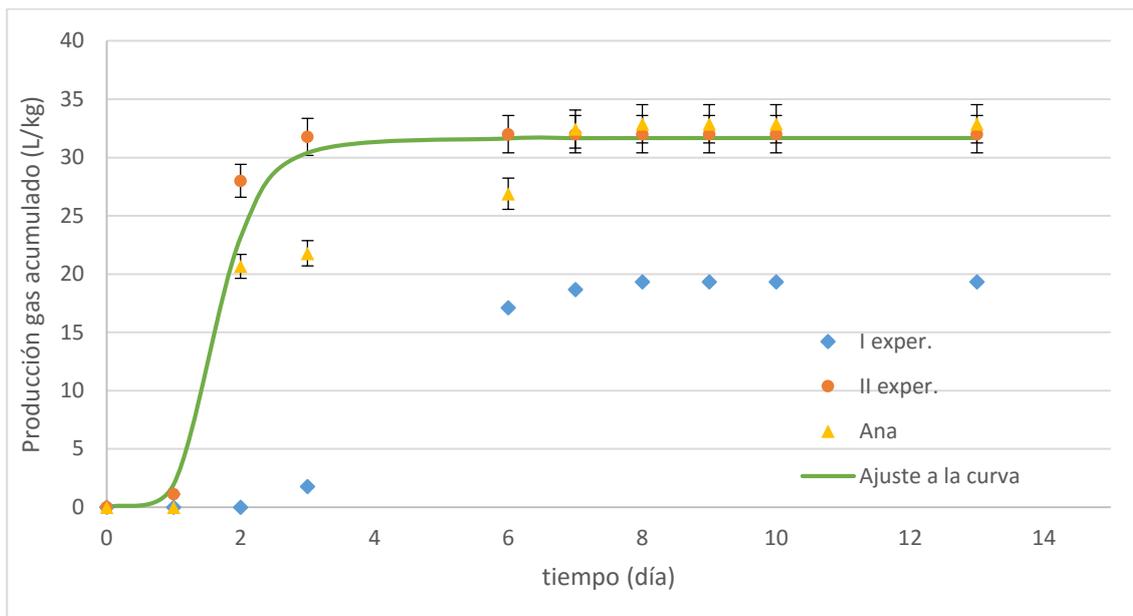


Figura 4. 4. Producción del residuo 60% Torta - 40% Glicerina (sin reactivación)

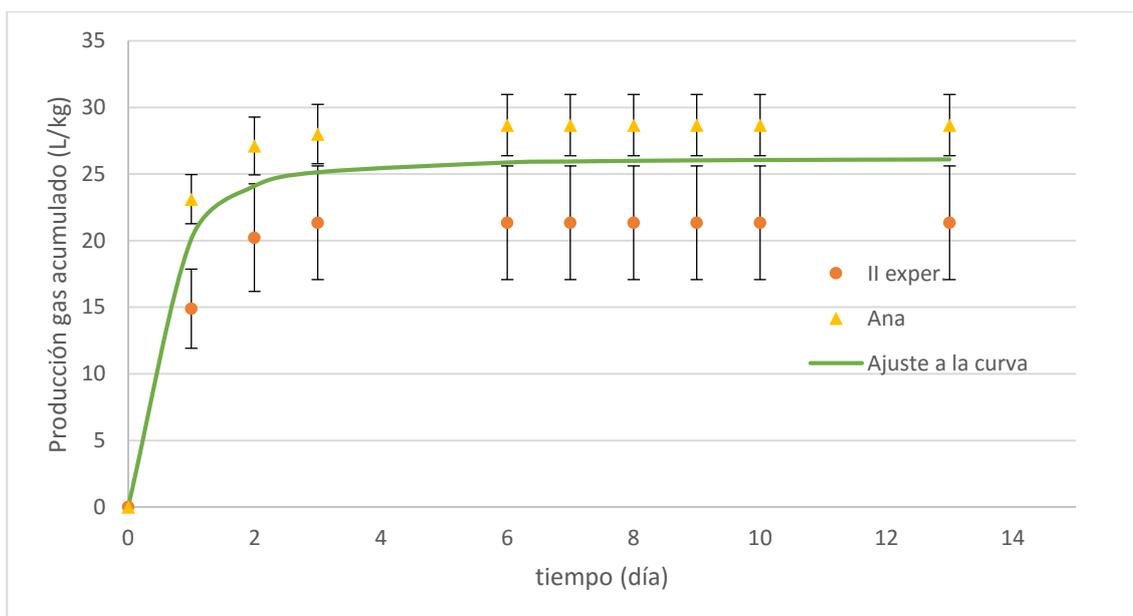


Figura 4. 5. Producción del residuo 60% Torta - 40% Cáscara (sin reactivación)

En el caso de la mezcla torta-glicerina el comportamiento de la producción es algo diferente al resto, sin prácticamente actividad en los primeros tres días y después el aumento es brusco. Además, es el residuo que presenta mayor variación en los resultados obtenidos en los distintos experimentos realizados, principalmente al comienzo de la producción, siendo la producción final del experimento I claramente inferior. En cualquier caso, para encontrar la

ecuación que mejor ajuste los puntos experimentales se han considerado todos los valores para estar en condiciones conservativas.

Por último, está la muestra 60%Torta–40%Cáscara, en este caso no se han tenido en cuenta los valores del experimento I puesto que los resultados han sido despreciables probablemente debido a alguna fuga del sistema.

Los datos experimentales siguen ajustándose a curvas del tipo de la ecuación [4.1] y los valores de los coeficientes a, b y c se presentan en la Tabla 4.1, junto con los de los residuos puros.

Tabla 4. 1. Parámetros de ajuste de la ecuación [4.1]

Residuo	a	b	c
P	7,49	$2,162 \cdot 10^5$	-2,39
T	38,02	$2,435 \cdot 10^5$	-4,07
TP	29,82	$1,516 \cdot 10^2$	-1,49
TG	31,68	$3,634 \cdot 10^8$	-5,35
TC	26,17	93,49	-1,81

El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones presenta en el peor de los casos un error del 15% para la mezcla Torta-Cáscara en el set de experimentación II, en el resto de los casos oscila entre un 5% y un 8%.

Con objeto de comparar el comportamiento de la producción de biogás de las diferentes mezclas con el tiempo, en la Figura 4.6 se presentan las diferentes curvas de producción estimada para cada una de las mezclas.

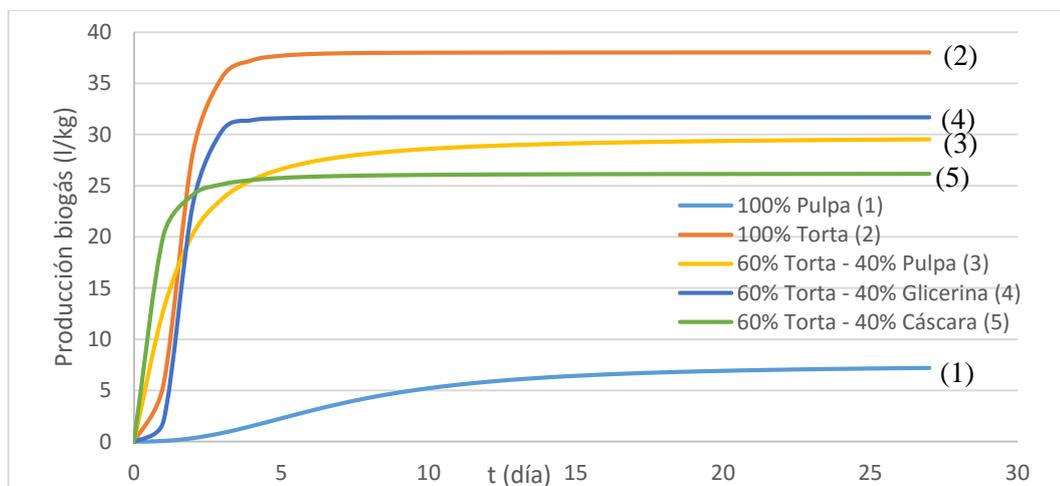


Figura 4. 6. Producción de biogás estimada para las diferentes mezclas (sin reactivación)

La figura muestra que, en general, todos los residuos presentan un comportamiento similar, con una pequeña etapa inicial de iniciación del proceso de baja producción, que aumenta de forma abrupta para a continuación suavizar el aumento y mantenerse prácticamente constante a partir de un momento que sí que depende del tipo de residuo que se ha digerido. Cuando se utiliza solo pulpa el periodo inicial sin prácticamente producción se alarga y el aumento es mucho más progresivo, siendo en cualquier caso el residuo que da lugar a la producción más baja, solo 7 L/kg.

La materia prima que da lugar a una mayor producción es 100% torta, con valores de unos 38 L/kg, que se consiguen a los ocho días de haber comenzado el proceso. En lo que respecta a las mezclas, la de torta-cáscara es la primera que alcanza el máximo de producción, seguida de la torta- pulpa y por último la de torta-glicerina, habiendo un intervalo de 3 a 7 días entre ellas. Su producción tampoco ofrece demasiadas variaciones, siendo la menor la de la mezcla Torta-Cáscara, 26 L/kg y prácticamente iguales a 29 L/kg para las otras dos mezclas.

Como se comentó anteriormente se ha comprobado si reajustando de nuevo el pH se puede volver a activar la mezcla, aumentando así la producción. Los resultados obtenidos se presentan en el siguiente apartado.

Producción con restitución del pH.

Según se comentó en el apartado de técnicas experimentales una vez se alcanzó la máxima producción de las distintas muestras de residuos utilizadas, se les midió el pH para comprobar si una posible razón para la parada de producción fuese la bajada del pH, que podría dar lugar a una pérdida de microorganismos en el sistema.

Los pH obtenidos en las diferentes muestras en el momento de su primera parada de producción, antes de ajustar el pH nuevamente, se encuentran en la Tabla 4.2, junto con el valor del pH al que fueron ajustados cada uno de los biodigestores.

Se observa que en todos los casos había ocurrido una disminución del pH a valores por debajo de 7, siendo los residuos compuestos de solo torta los que menos reducción del pH mostraron, coincidiendo con los que daban una mayor producción de biogás.

Tabla 4. 2. Valores de pH en los digestores para los diferentes residuos

Residuo	Experimento I			Experimento II		
	pH inicial	pH antes de reajustar	pH reajustado	pH inicial	pH antes de reajustar	pH reajustado
P1	8,25	5,6	7,99	8,39	5,95	8,28
P2	8,48	5,65	8,22	8,39	5,91	8,42
T1	7,55	6,79	8,05	7,65	6,62	8,04
T2	7,49	6,86	8,00	7,72	6,46	8,13
TP1	7,49	6,3	8,12	7,61	6,41	8,05
TP2	8,02	6,14	8,04	7,7	6,26	8,28
TG1	7,63	6,00	8,19	7,92	5,09	7,86
TG2	7,85	5,74	8,09	8,07	5,31	8,48
TC1	7,47	5,93	8,2	7,72	6,32	8,04
TC2	7,69	6,01	8,14	7,68	6,17	8,00

Una vez medido el pH se procedió a su restitución al valor inicial de entre 8 y 8,5 según el procedimiento que se encuentra en el apartado 3.2.1

Los valores de volúmenes de biogás producido a distintos tiempos, una vez restituido el pH, se encuentran en las Tablas AI.1 a AI.3 del Anexo I de esta Memoria y las de producción de biogás en las Tablas AI.4 a AI.6. En dichas tablas están marcados en colores más oscuros el día que se realizó la reactivación del pH. Al finalizar los experimentos todas las muestras presentaban pH entre 6 y 7,66, algo superiores a los encontrados después de la primera etapa.

En las Figuras 4.7 a 4.11 se presentan los valores de producción encontrados para las diferentes materias primas estudiadas desde el momento inicial del proceso, es decir incluyen los puntos antes y después de restitución del pH.

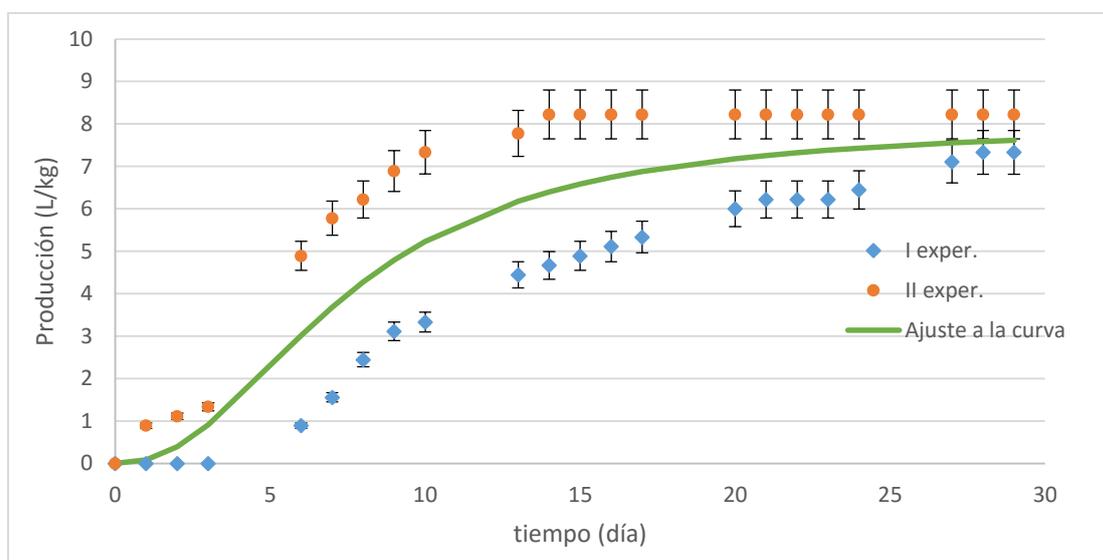


Figura 4. 7. Producción del residuo 100% Pulpa (con reactivación por pH)

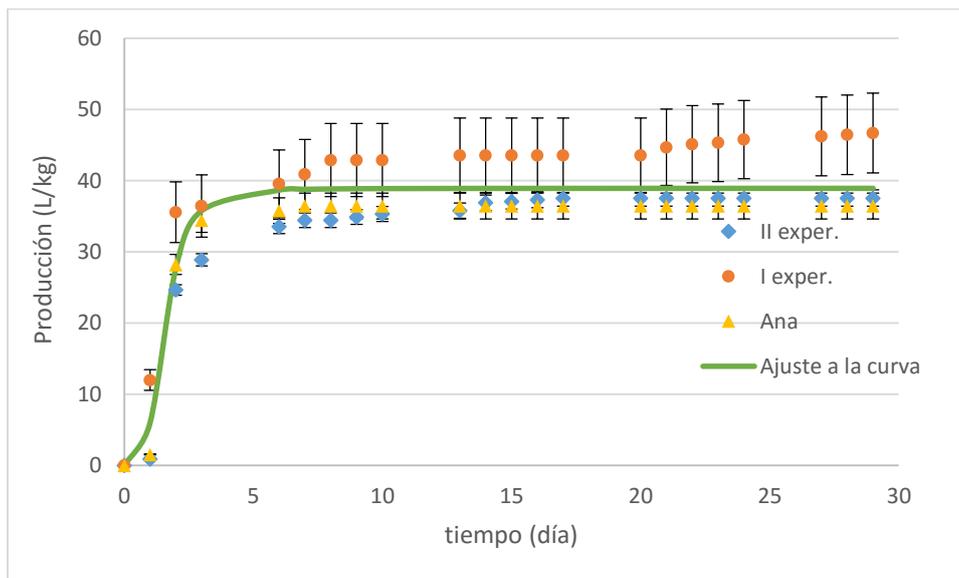


Figura 4. 8. Producción del residuo 100% Torta (con reactivación por pH)

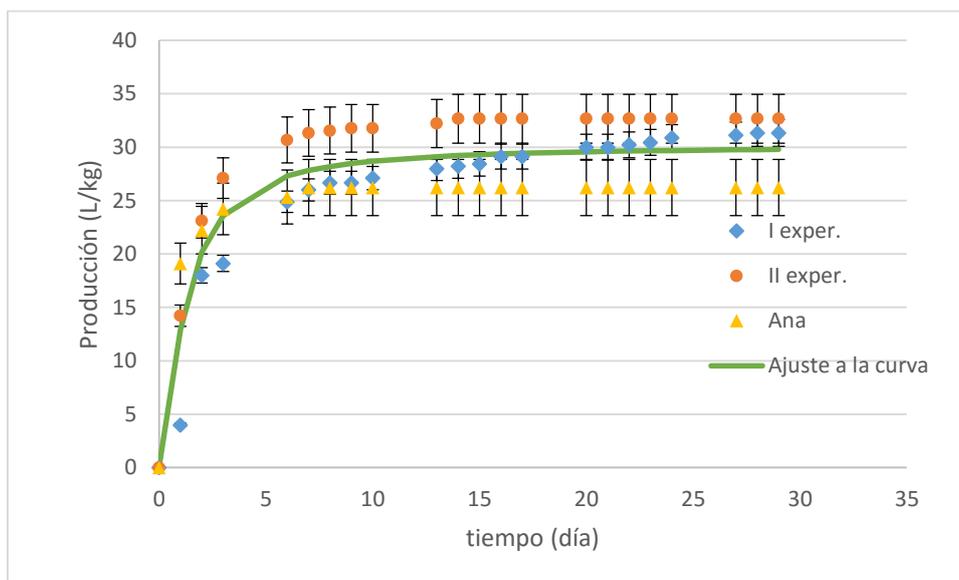


Figura 4. 9. Producción del residuo 60% Torta - 40% Pulpa (con reactivación por pH)

En general se observa que después de la reactivación vuelve a producirse biogás, pero de una forma progresiva pudiendo prácticamente considerarse como una continuidad de la producción anterior. En el caso de la muestra de solo torta después de un periodo de tiempo el sistema parece volver a reactivarse y lo mismo ocurre con la Torta-Glicerina.

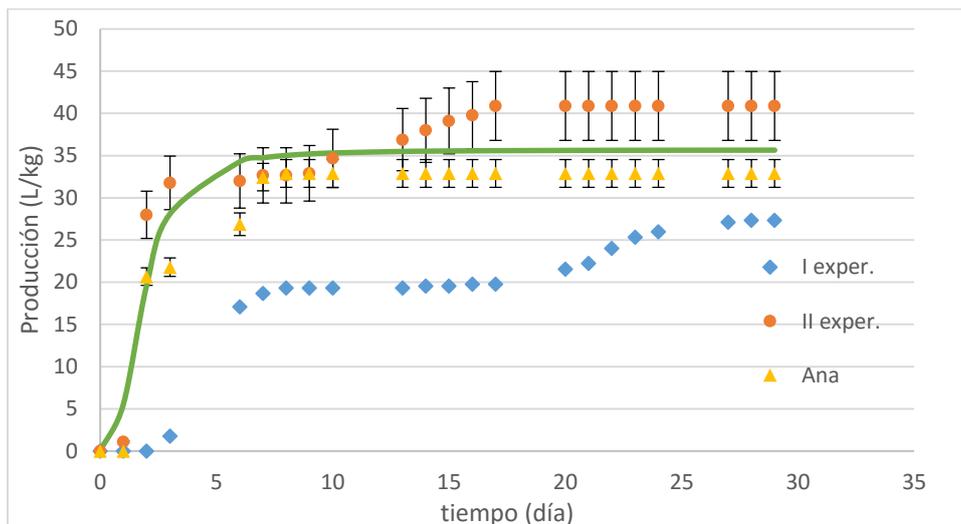


Figura 4. 10. Producción del residuo 60% Torta - 40% Glicerina (con reactivación por pH)

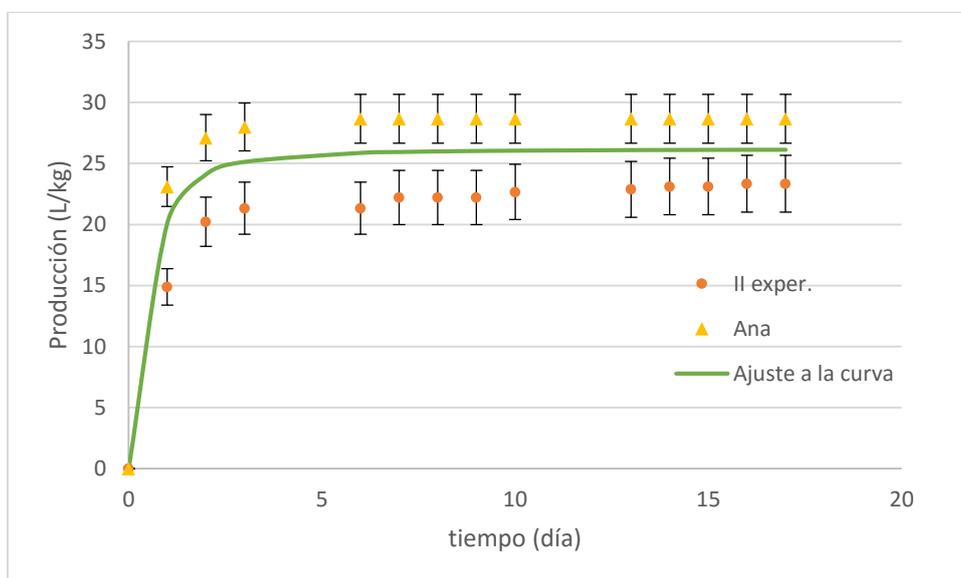


Figura 4. 11. Producción del residuo 60% Torta - 40% Cáscara (con reactivación por pH)

Los puntos experimentales obtenidos pueden ajustarse al mismo tipo de curvas que antes de ser reactivados, ecuación [4.1] y en la Tabla 4.3 se muestran los valores de los coeficientes para cada una de los residuos.

Tabla 4. 3. Parámetros de ajuste de la ecuación [4.1]. Después de la reactivación

Residuo	a	b	c
P	7,98	$1,093 \cdot 10^5$	-2,23
T	38,93	$8,813 \cdot 10^5$	-3,77
TP	30,11	$1,243 \cdot 10^2$	-1,43
TG	35,66	$3,277 \cdot 10^4$	-2,74
TC	26,17	93,49	-1,81

De nuevo después de la reactivación no se ha considerado el experimento II para el caso de la mezcla 60% Torta-40% Cáscara. Los datos experimentales presentan un error, representado por la barra de error en los gráficos, respecto a la ecuación que los representa entre un 3 y un 12%.

En general los parámetros encontrados son muy similares a los obtenidos para el ajuste antes de la reactivación y significan un comportamiento similar, con un ligero aumento del volumen final.

Con objeto de comparar el comportamiento de las diferentes mezclas en la Figura 4.12 se presentan las diferentes curvas de producción estimada para cada una de las mezclas.

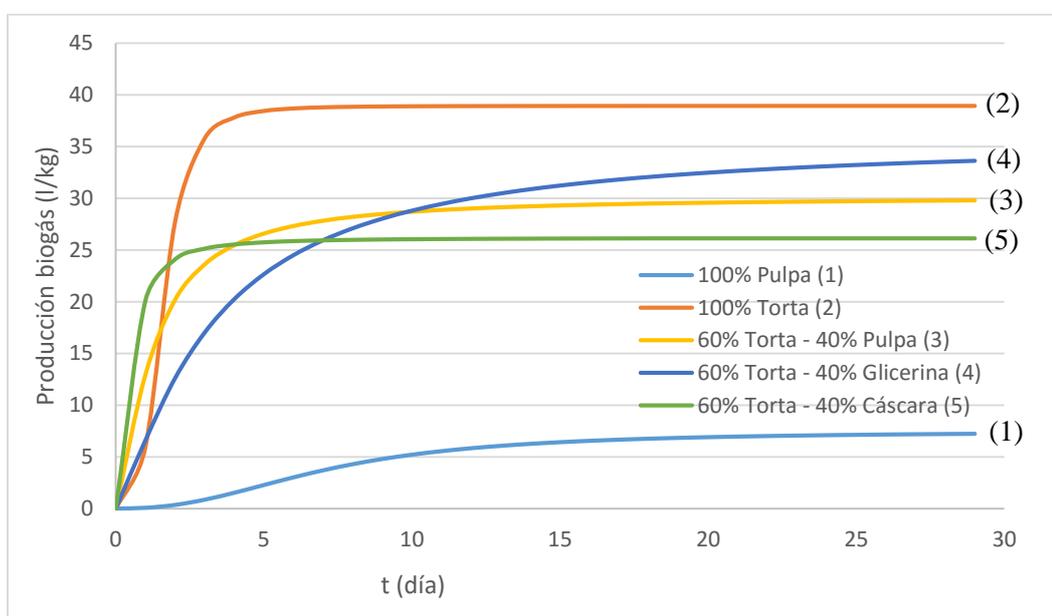


Figura 4. 12. Producción de biogás estimada para las diferentes mezclas (reactivación por pH)

La figura muestra que, en general, todos los residuos presentan un comportamiento similar al comentado cuando existía restitución del pH, solo con una mayor diferencia entre las producciones finales obtenidas. Cuando se utiliza solo pulpa la producción final sigue siendo la más baja, pero con un valor de 7,6 L/kg.

La materia prima que da lugar a una mayor producción es de nuevo 100% torta, con valores de uno 39 L/(kg de residuo), que se consiguen a los 10 días de haber comenzado el proceso. En lo que respecta a las mezclas, se comportan de forma análoga a antes de la reactivación, mostrando la producción pocas variaciones, siendo la menor la de la mezcla Torta-Cáscara, 26

L/kg y una mayor diferencia entre las otras dos, 29,8 L/kg para la Torta-Pulpa y una producción de 32,6 L/kg para la muestra torta-Glicerina.

4.1.2. Influencia del tipo de residuo en la composición del biogás producido.

Para el estudio de la influencia del tipo de residuo sobre la composición del Biogás, se realizará el análisis de forma análoga al apartado anterior, pero sin separar los resultados de antes y después de la restitución del pH.

La composición del biogás se ha medido según el procedimiento descrito en el apartado 3.2.1 de esta Memoria y los resultados obtenidos se muestran en las Tablas AI.7 a AI.9. Para todos los residuos estudiados el biogás obtenido solo presenta CO₂ y CH₄, por lo que en las Figuras 4.13 a 4.17 solo se presenta la concentración de CO₂, ya que la diferencia a 100 será el metano. En dichas figuras se muestra la variación de la composición del biogás obtenido para cada uno de los residuos utilizados y los dos sets experimentales. Los experimentos de Rodriguez A.V. dan lugar a biogás que es 100% CO₂.

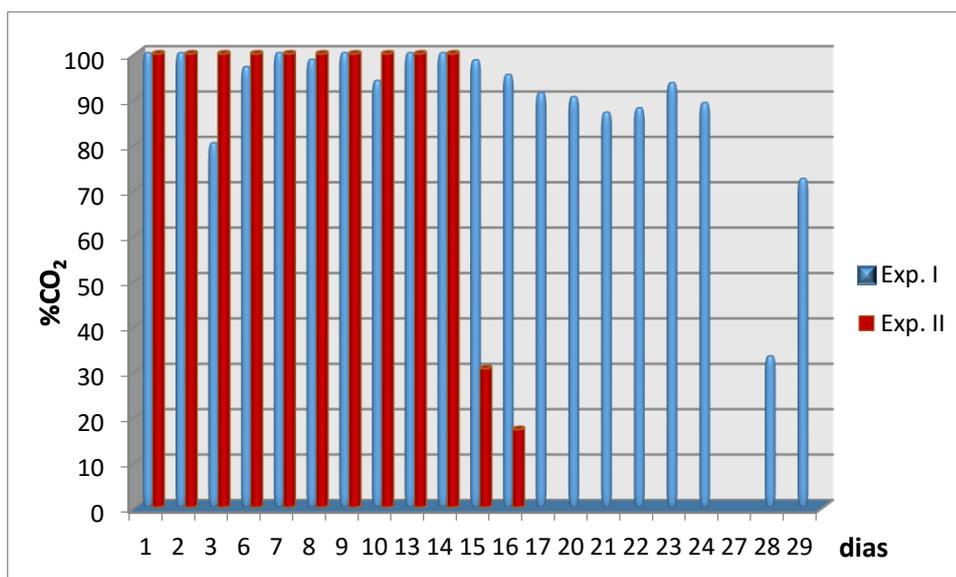


Figura 4. 13. Composición del biogás. 100% Pulpa

Cuando se utiliza 100% Pulpa la reactivación en el experimento I ocurre a los 27 días, mientras que en el experimento II se hizo a los 13 días. Como se puede observar en el experimento I hay producción de metano antes y después de la restitución del pH, con valores oscilantes entre el 100% y el 87% hasta el momento de la reactivación. Estas oscilaciones probablemente se deben al hecho de que el análisis no es on-line y puede producirse algún

error en la toma de muestra. Después de la reactivación la cantidad de metano aumenta. En el caso del experimento II solo se produce metano a partir de la reactivación de la muestra, y estos resultados parecen indicar que una vez alcanzada la máxima producción, si se mantienen los residuos en las mismas condiciones lo que está ocurriendo es un cambio de composición llegando incluso a concentraciones que le permiten ser utilizado como biogás ($\text{CH}_4 \geq 50\%$).

En la Figura 4.14, se presenta la composición del biogás obtenido de la muestra 100% Torta y en los dos experimentos I y II la restitución del pH ha sido en el mismo momento que en el caso anterior.

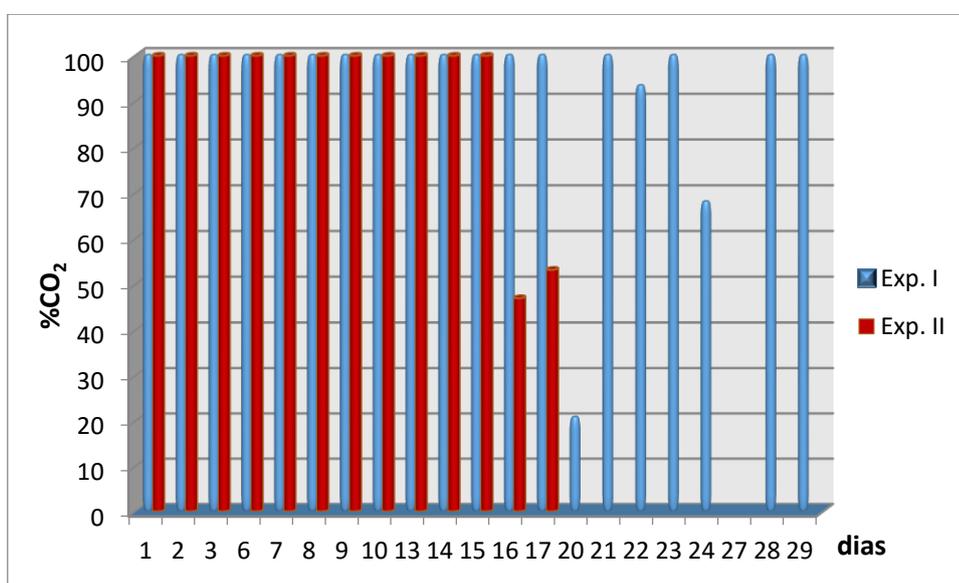


Figura 4. 14. Composición del biogás. 100% torta

Se puede observar que la producción de metano se origina después de que se haya reactivado la muestra en ambos experimentos, aunque en el experimento I los dos últimos valores vuelven a ser 100% CO₂. Este último resultado no se confirma en el experimento II donde la concentración de metano prácticamente se mantiene después de la reactivación, en un orden del 50%, que sería lo esperable. Se propone comprobar estos resultados en estudios posteriores.

En lo que se refiere a la mezcla 60% Torta–40% Pulpa los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.15, encontrándose diferencias claras entre ambos experimentos.

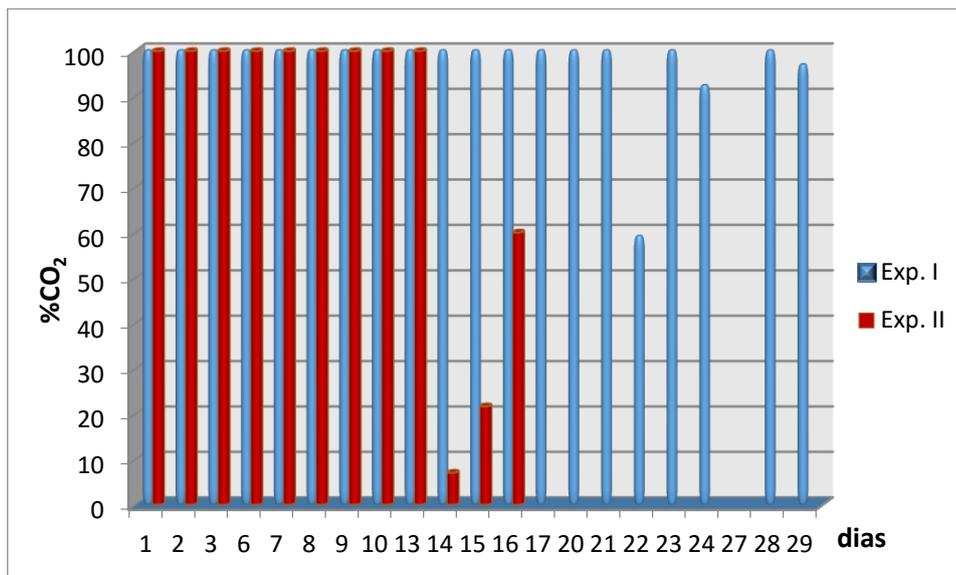


Figura 4. 15. Composición del biogás. 60% Torta-40%Pulpa

En el primero la producción de metano es prácticamente inexistente, con solo un valor puntual que pudo ser debido a un error en la toma de muestra. En el segundo experimento aparece una disminución de la concentración de CO₂ justo a continuación de la reactivación, pero en los días posteriores ésta va en aumento, llegando a ser de un 60%. Por tanto, esta mezcla no consigue en ningún momento la concentración para que el gas obtenido pueda considerarse biogás y podría ser utilizado en un proceso de obtención de BioDME.

La mezcla 60%Torta–40%Glicerina, también presenta diferencia entre ambos experimentos que se muestran en la Figura 4.16. En este caso la reactivación ocurre a los 13 días en el experimento I y a los 6 en el II.

En el primero se produce solamente dióxido de carbono durante, aproximadamente, una semana, y a medida que avanzan los días comienza a producirse una pequeña cantidad de metano y, cuando se reactiva, esa cantidad aumenta hasta que vuelve a producirse una disminución terminando por obtenerse prácticamente solo dióxido de carbono. En cambio, en el experimento II, solamente aparece metano una semana después de haber realizado la reactivación del residuo mediante el control de pH, llegando a una concentración de $\approx 33\%$, que indica una posible utilización como fuente de materia prima para obtener BioDME.

Por último, se encuentra la mezcla 60%Torta–40%Cáscara, presentándose los resultados para los dos sets experimentales en la Figura 4.17.

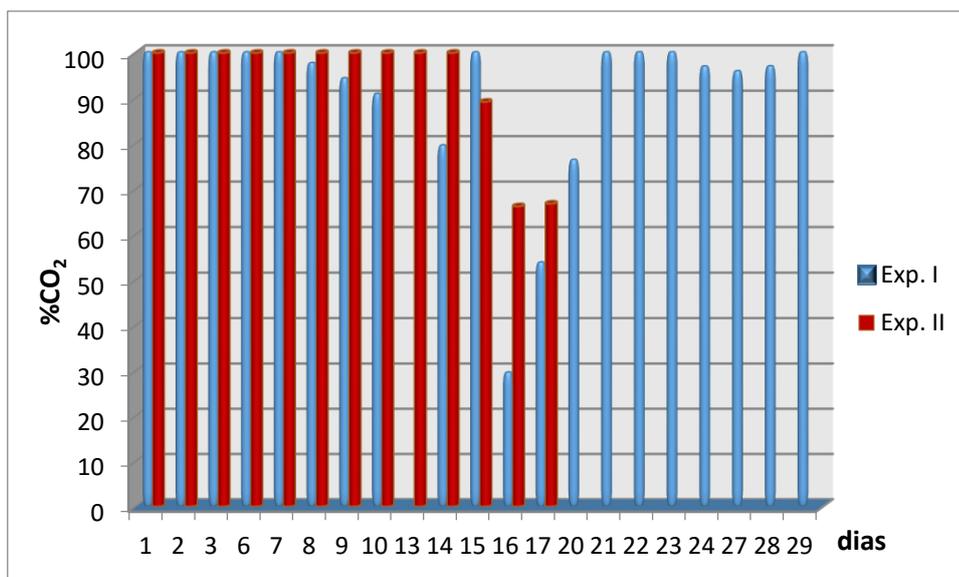


Figura 4. 16. Composición del biogás. 60% Torta-40%Glicerina

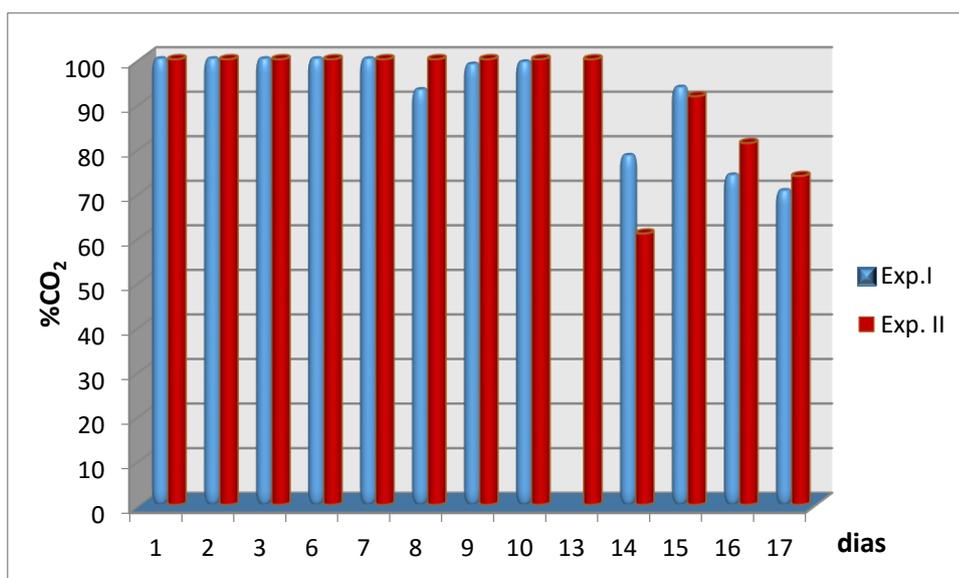


Figura 4. 17. Composición del biogás. 60% Torta-40%Cácara

En el primer experimento se produce una cantidad casi despreciable de metano antes de la reactivación que ocurre a los 13 días. Después de haber restaurado el pH de la muestra, se puede observar como aparece metano tendiendo a una concentración del 30%. En el experimento II pasa una semana después de la reactivación antes de que comience la producción de metano tendiendo a aumentar con el tiempo llegando hasta valores de 26%, no

muy alejada de la obtenida en el experimento I. De nuevo este biogás sería idóneo para ser utilizado como materia prima para obtener BioDME.

4.1.3. Análisis de Sólidos totales, sólidos volátiles y sólidos fijos.

El último estudio que se realiza dentro de la valorización química de los distintos residuos y sus mezclas es el análisis de los sólidos totales, fijos y volátiles. Este estudio se va a realizar con el experimento I y II, antes y después de digerir todos los residuos estudiados. El método utilizado se presenta en el apartado 3.2.2 del capítulo de material y métodos.

Para cuantificar las distintas concentraciones de sólidos se emplean las ecuaciones [3.5] a [3.7] mostradas en el apartado 3.2.2.

Cabe destacar que los sólidos fijos y los sólidos volátiles están referidos a los sólidos totales y no al valor total de la muestra. Los valores obtenidos en el análisis de los sólidos de cada una de las muestras antes de la realización de cada uno de los experimentos se exponen en las Tablas AI.10 y AI.11 del Anexo I y los de los residuos una vez digeridos, incluyendo el reajuste de pH, aparecen en las Tablas AI.12 y AI.13 del mismo Anexo.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores medios, en porcentajes, para cada uno de los sets experimentales y cada residuo.

En general, como era de esperar, los dos experimentos presentan valores para estas variables prácticamente iguales antes de ser digeridos, presentando la mayor desviación la mezcla torta-glicerina, probablemente debido a la procedencia de la glicerina, ya que al provenir de una reacción podría ocurrir que tuviese distinto grado de lavado.

El residuo con una mayor cantidad de sólidos totales es la torta (88,5%) y el menor la pulpa (11%), de nuevo resultado esperado por la naturaleza del residuo. La mezcla torta-cáscara presenta prácticamente el mismo contenido en sólidos totales que la torta.

Los sólidos volátiles varían entre el 68,0% y el 76,5 %, indicando que estos materiales tienen capacidad para ser digeridos.

Tabla 4. 4. Sólidos totales, volátiles y fijos de los residuos sólidos. Antes y después de ser digeridos.

RESIDUO	Set	Inicial			Final		
		Sólidos Totales (ST),%	Sólidos Volátiles (SV),%	Sólidos Fijos (SF),%	Sólidos Totales (ST),%	Sólidos Volátiles (SV),%	Sólidos Fijos (SF),%
P	Exp. I	10	74	26	13	88	12
	Exp. II	12	79	21	10	85	15
	Media	11,0	76,5	23,5	11,5	86,5	13,5
T	Exp. I	88	69	31	16	68	32
	Exp. II	89	67	33	14	64	36
	Media	88,5	68,0	32,0	15,0	66,0	34,0
TP	Exp. I	56	73	27	11	66	34
	Exp. II	58	70	30	12	70	30
	Media	57,0	71,5	28,5	11,5	68,0	32,0
TG	Exp. I	74	68	32	19	67	33
	Exp. II	73	76	24	9	83	17
	Media	73,5	72,0	29,0	16,0	75,0	25,0
TC	Exp. I	88	69	31	17	72	28
	Exp. II	88	68	32	20	78	22
	Media	88,0	68,5	31,5	18,5	75,0	25,0

Una vez llevado a cabo el proceso de digestión, todos los residuos presentan una menor cantidad de sólidos totales, con excepción de la pulpa de Jatrofa, que ya inicialmente tenía pocos sólidos. Estos sólidos, aunque representan una menor cantidad, todavía mantienen un alto porcentaje de sólidos volátiles, lo que quiere decir que podría seguir el proceso de digestión. Por otro lado, los resultados obtenidos de producción de biogás indican que el proceso se ha parado tiempo antes de haber realizado la medida de SV, lo que indica que es la bajada de pH la principal causante del descenso de producción y que por tanto este parámetro debería de ser controlado en continuo, ya que una vez se ha producido la muerte de los microorganismos es muy complicado reactivar el sistema.

4.2. Valorización energética directa

Para estudiar la posible valorización energética directa de los residuos, en este apartado se analiza el poder calorífico que presentan diferentes residuos procedentes del procesado de las semillas de *Jatropha Curcas*. Se han utilizado los residuos de la torta procedente del proceso de extracción de aceite y la cáscara de las semillas, al ser los que presentan un mayor contenido en sólidos.

El estudio se ha realizado mediante un análisis termogravimétrico de las muestras de residuos que se ha llevado a cabo en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI). De este análisis se obtienen los valores de temperatura, peso, derivada del peso y microvoltaje que se encuentran representados en las Figuras AII.1 y AII.2 del Anexo II de esta Memoria. A partir de estos valores se puede calcular el porcentaje en peso y la derivada del peso para cada temperatura, que se presentan en las Figuras 4.18 y 4.19 para la torta y la cáscara respectivamente.

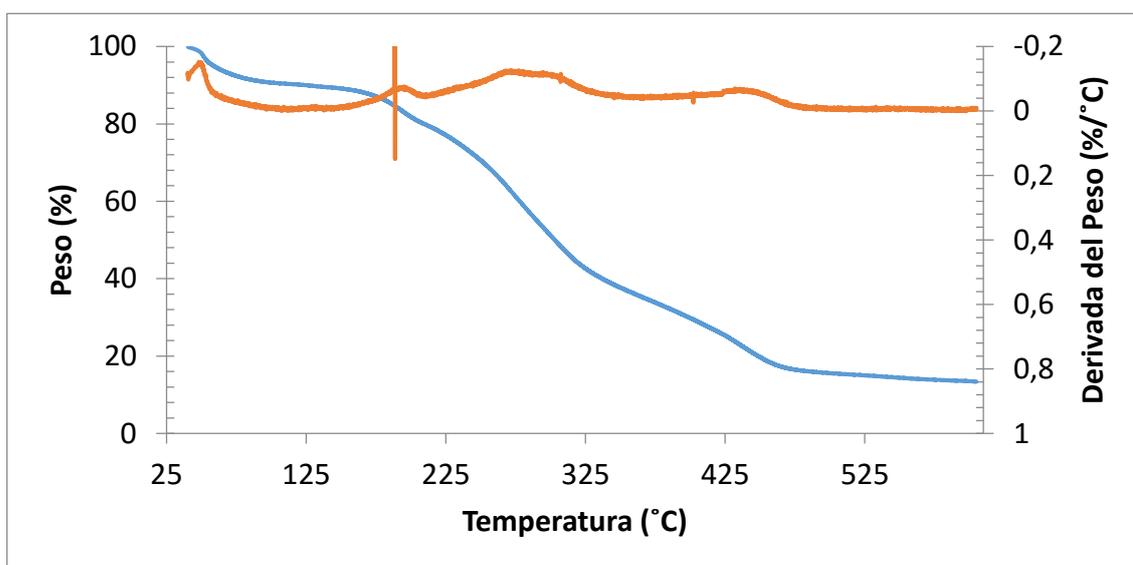


Figura 4. 18. Análisis termogravimétrico, Torta

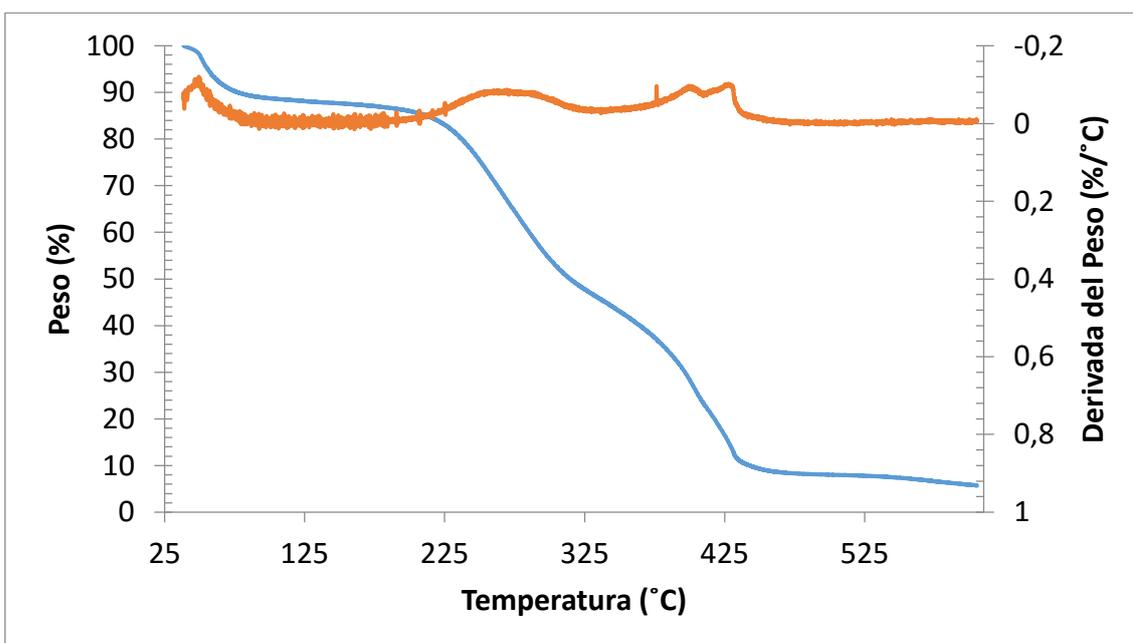


Figura 4. 19. Análisis termogravimétrico. Cáscara

En ambos gráficos pueden diferenciarse 5 zonas que se han descrito en el apartado 3.2.3 del capítulo material y métodos de esta Memoria, estas zonas representan los diferentes compuestos que forman los residuos a estudiar.

El valor correspondiente a cada una de las zonas es aquel que se encuentra en la temperatura más elevada dentro de su zona y los valores obtenidos expresados en porcentaje de cada zona se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4. 5. Composición de los residuos de Torta y Cáscara de Jatrofa

Componentes	Torta	Cáscara
Zona I. Humedad, %	9,34	11,26
Zona II. Extracto, %	20,08	13,35
Zona III. Hemicelulosa, %	32,88	32,34
Zona IV. Celulosa, %	22,11	35,03
Zona V. Lignina+ceniza, %	15,58	8,02

Los resultados muestran poca diferencia en la composición de los residuos, con una mayor cantidad de agua y extraíbles en el caso de la torta y con más humedad en la cáscara, observándose también una mayor proporción de lignina y ceniza en la torta. Para determinar qué porcentaje pertenece a la lignina y cuál a las cenizas, se ha determinado el contenido de esta última en las muestras según el procedimiento que se encuentra en el apartado 3.2.3 y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla AII.1 del Anexo II.

La cantidad de ceniza presente en el residuo es la masa remanente después de haber sido tratado en la mufla y su concentración se puede determinar en base húmeda (B.H.) y en base seca (B.S.). Se denomina en base húmeda cuando se refiere a la masa original y en base seca a la masa resultante de haber eliminado el agua.

El porcentaje en ceniza en base húmeda será:

$$\text{ceniza (\% B.H.)} = \frac{\text{Peso ceniza}}{\text{peso muestra húmeda}} \cdot 100 \quad [4.3]$$

y en base seca:

$$\text{ceniza (\% B.S.)} = \frac{\text{Peso ceniza}}{\text{peso muestra seca}} \cdot 100 \quad [4.4]$$

Una vez determinada la concentración de ceniza, por diferencia se puede obtener la de lignina, por lo que se puede completar la composición dada en la Tabla 4.4 con todos los componentes tanto en base húmeda como en base seca.

Además, diferentes autores presentan los resultados desde diferentes bases de cálculo y para poder compararlos se pueden presentar los porcentajes de hemicelulosa, celulosa, lignina y ceniza en los residuos no solo en base húmeda y seca, sino también sin extraíbles y sin extraíbles ni cenizas. Todas estas formas de expresar la composición de los residuos se encuentran en la Tabla 4.5 para la torta y la cascara de semillas de Jatrofa.

Tabla 4.5 Composición de los residuos de Torta y Cáscara de Jatrofa referidos a distintas bases de cálculo								
Componentes	Base húmeda		Base seca		Sin extraíbles		Sin humedad ni extraíbles	
	Torta	Cáscara	Torta	Cáscara	Torta	Cáscara	Torta	Cáscara
Zona I. Humedad,%	9,34	11,26	----	----	----	----	----	----
Zona II. Extracto,%	20,08	13,35	22,15	15,04	----	----	----	----
Zona III. Hemicelulosa,%	32,88	32,34	36,27	36,44	46,59	42,89	55,14	45,98
Zona IV. Celulosa,%	22,11	35,03	24,39	39,48	31,33	46,47	37,08	49,82
Zona V. Lignina,%	5,58	3,02	5,12	3,32	6,58	3,91	7,78	4,19
Zona V. Ceniza,%	10,00	5,00	12,07	5,71	15,50	6,73	---	---

A la suma de los contenidos en hemicelulosa y celulosa se les considera como holocelulosa.

El objetivo de esta caracterización del material no es solamente conocer su composición, sino utilizar ésta para calcular el poder calorífico de los residuos (PCS). En la bibliografía se encuentran diferentes correlaciones entre la composición y el PCS y en la tabla 4.6 se presentan las más utilizadas.

Tabla 4.6. Correlaciones del Poder calorífico con la composición del residuo		
<i>Álvarez A., et al., 2012</i>	$PCS = 18,0124 - 0,0041 \cdot L$ [1]	PCS, Kj/g E, peso extraíbles base seca L, peso lignina base seca H, peso holocelulosa base seca C, peso celulosa base seca * indica composición en peso en base seca y libre de extraíbles **indica composición en peso en base seca libre de cenizas y extraíbles
	$PCS = 16,5917 + 0,0191 \cdot H$ [2]	
	$PCS = 16,9961 + 0,0198 \cdot C$ [3]	
	$PCS = 15,9391 + 0,0210 \cdot L + 0,0250 \cdot C$ [4]	
	$PCS = 14,2252 + 0,0424 \cdot L + 0,0295 \cdot H$ [5]	
	$PCS = 14,2193 + 0,0425 \cdot L + 0,0305 \cdot H - 0,0015 \cdot C$ [6]	
<i>Shafizadeh F., 1976</i>	$PCS = 0,17389 \cdot H + 0,26629 \cdot L + 0,32187 \cdot E$	
<i>Tillman D.A., 1978</i>	$PCS = 0,19389H + 0,26629 \cdot (100 - H^*)$	
<i>Jiménez G.F., 1991</i>	$PCS = (1 - [Cenizas]) / (H + L + E) \cdot (0,17389 \cdot H + 0,26629 \cdot L + 0,32187 \cdot E)$	
<i>Demirba A., 2003</i>	$PCS^{**} = 0,0889 \cdot L^{**} + 16,8218$ [1]	
	$PCS = 0,0893 \cdot L^{**} + 16,9742$ [2]	
	$PCS = 0,0877 \cdot L^{**} + 16,4951$ [3]	
	$PCS^{**} = 0,0864 \cdot L^{**} + 16,6922$ [4]	

Los datos necesarios para utilizar las ecuaciones se encuentran en la Tabla 4.5, y de su aplicación se obtienen los poderes caloríficos que se muestran en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Poder calorífico para diferentes correlaciones. PCS, kJ/g			
Correlación		Torta	Cáscara
<i>Álvarez A., et. al. 2012</i>	[1]	17,99	18,00
	[2]	17,75	18,04
	[3]	17,48	17,78
	[4]	16,66	17,00
	[5]	16,23	16,61
	[6]	16,25	16,62
<i>Shafizadeh F., 1976</i>		19,04	18,93
<i>Tillman D.A., 1978</i>		17,64	17,55
<i>Jiménez G.F., 1991</i>		16,43	17,78
<i>Demirba A., 2003</i>	[1]	17,51	17,19
	[2]	17,67	17,35
	[3]	17,18	16,86
	[4]	17,36	17,05

Los resultados obtenidos muestran que la mayoría de las correlaciones dan valores similares de PCS, siendo el mayor el obtenido por Shafizadeh et al., con valores ligeramente superiores para la cáscara de semillas. Los PCS promedios para cada uno de los residuos son de $17,32 \pm 0,79$ kJ/g para la torta y $17,44 \pm 0,66$ kJ/g para la cáscara, lo que indica una desviación suficientemente baja entre las diferentes correlaciones.

Álvarez A. et. al. encuentran, comparando los resultados de las correlaciones con resultados experimentales de poder calorífico, que la que mejor se ajusta es la correlación [2] de estos mismos autores. Para este estudio dicha correlación da lugar a poderes caloríficos de 17,75 y 18,08 kJ/g para la torta y la cáscara respectivamente. Estos valores son ligeramente superiores a los valores medios encontrados y para estar en condiciones conservativas se toman los valores medios.

Si se comparan estos poderes caloríficos con los de la madera, que se encuentran en el intervalo de 18,5-19,0 kJ/g, son ligeramente inferiores, una diferencia de 4% para el residuo de torta y un 2,2% para el de cáscara. Por tanto, estos residuos pueden ser utilizados como combustibles en forma de pellets sólidas.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Como resultado de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Los residuos de la utilización del fruto de la *Jatropha Curcas* para obtener biodiesel, como pueden ser su pulpa, la cáscara de su semilla y la torta resultante de la extracción de aceite de las mismas, así como la glicerina obtenida como subproducto de la reacción de transesterificación, pueden ser valorizadas desde el punto de vista energético.
2. La valorización química da lugar a biogás mediante digestión anaerobia. Todos los residuos estudiados, 100% Pulpa, 100% Torta, 60% Torta-40% Pulpa, 60% Torta-40% Glicerina y 60% Torta-40% Cáscara dan una variación de la producción de biogás en L/(kg de residuos), a temperatura ambiente, con el tiempo que se ajusta a ecuaciones del tipo:

$$P\left(\frac{L}{kg}\right) = \frac{a}{1 + b \cdot t^c}$$

3. Cuando no se realiza reactivación de la digestión por reajuste del pH, la mayor producción se obtiene con el residuo 100% Torta, 38 L/(kg de residuos) a los ocho días de comenzar el proceso y el de menor producción fue 100% Pulpa, solo 7 L/(kg de residuos). Las mezclas dan producciones intermedias.
4. El reajuste de pH a los valores medios iniciales da lugar a una ligera activación de la producción manteniéndose el mismo tipo de ecuación anterior y las mismas tendencias máximas y mínimas, pero con valores superiores, 39 L/kg para la torta y 7,6 L/kg para la pulpa.
5. En la mayoría de los residuos tratados la composición del biogás es mayoritariamente CO₂ lo que lo hace apto para ser utilizado como materia prima en la obtención de BioDME.
6. Solo en el caso del residuo 100% Pulpa llega a encontrarse una concentración de metano del 50% en el gas, lo que le permitiría ser definido como biogás para su utilización energética.
7. La torta contiene un 88,5% de sólidos totales y la pulpa un 11%. Las mezclas presentan valores intermedios

8. Los sólidos volátiles varían entre el 68,0% y el 76,5%, indicando que estos materiales tienen capacidad para ser digeridos.
9. La concentración de sólidos volátiles en los digestatos resultantes del proceso indica que aun presentan materia para digerir, lo que sugiere que el proceso se detiene por una bajada excesiva del pH.
10. Del análisis termogravimétrico de los residuos de cáscara y torta junto con correlaciones bibliográficas, se ha estimado el poder calorífico de estos residuos en 18,08 kJ/g y 17,75 kJ/g respectivamente, solo un 2,2% y un 4% inferiores al de la madera.
11. Los residuos anteriores pueden ser utilizados como combustibles en forma de pellets sólidos.

RECOMENDACIONES:

1. Sería deseable realizar el estudio mediante un proceso que mantuviese el pH constante.
2. También podría realizarse un proceso en continuo, alimentando el biodigestor con materia orgánica, además de mantener el control de pH.
3. Si se dispusiese del equipo debería comprobarse experimentalmente el valor de los poderes caloríficos obtenidos.

ENGLISH VERSION

1. The residues of the use of the fruit of *Jatropha Curcas* to obtain biodiesel, as there can be its pulp, the seed hulls and the cake resultant from the extraction of oil of the same ones, as well as the glycerine obtained as by-product of the reaction of transesterification, they can be valued from the energy point of view.
2. The chemical valuation gives place to biogas by means of anaerobic digestion. All the studied residues, 100%Pulp, 100%Cake, 60%Cake-40%Pulp, 60%Cake-40%Glycerin, 60%Cake-40%Hull gives a variation of the production of biogas in L/(kg of residues), at room temperature, that fits to equations of the type:

$$P\left(\frac{L}{kg}\right) = \frac{a}{1 + b \cdot t^c}$$

3. When the digestion is not reinitialized by readjustment of the pH, the biggest production obtained with the residue 100% Cake, 38 L/(kg of residues) eight days after beginning the process and the less production was for 100% Pulp, only 7 L/(kg of residues). The mixtures give intermediate productions.
4. The pH readjustment to the initial average values gives place to a light activation of the production given the same type of relation with time that previous equation and the same maximum and minimal tendencies, but with top values, 39 L/kg for the cake and 7,6 L/kg for the pulp.
5. In most of the treated residues the composition of the biogas is mainly CO₂ what makes it suitable to be used like raw material in the BioDME manufacture.
6. Only in case of the residue 100% Pulp the concentration of methane reaches 50% in the gas, what would allow it to be defined as a biogas for its energy use.
7. The cake contains 88,5% of total solid and the pulp 11%. The mixtures present intermediate values.
8. The volatile solids ones change between 68,0% and 76,5%, indicating that these materials have capacities to be digested.
9. The concentration of volatile solid in the digestates resultant from the process indicates that they still have solid to be digested, what it suggests that the process stops for an excessive descent of the pH.
10. The analysis thermogravimetric of the residues of hull and cake together with bibliographical correlations, it predicts a heating value for these residues of 18,08 kJ/g and 17,75 kJ/g respectively, only 2,2% and 4% lower than that of the wood.
11. The previous residues can be used like fuels in the shape of solid pellets.

RECOMMENDATIONS:

1. It would be desirable to run the study by means of a process that the constant pH is maintained.
2. Also the process might be run in continuous, feeding the biodigester with organic matter, in addition to maintain the pH control.
3. If the experimental equipment were available, the value of the heating value should be obtained experimentally.

6. BIBLIOGRAFÍA

Agung N., Torii S., Syamsiro M., Saptoadi H., Gandidi I.M., (2012). *Technical Papers Combustion and Environmental Engineering. Emission factor of single pellet cake seed Jatropha Curcas in a fix bed reactor*. Disponible en:

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1678-58782012000200009&lng=en&nrm=iso&tlng=en

Agrowaste, (2011). Centro Tecnológico Nacional de la Conserva y Alimentación, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Agrupal. *Digestión Anaerobia. 5-6* Disponible en: <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/DIGESTION-ANAEROBIA.pdf>

Al Seadi T., Rutz D., Prassl H., Köttner M., Finsterwalder T., Volk S., Janssen R., (2008). University of Southem Denmark Esbjerg, Niels Bohrs. *Biogas Handbook. 10-14* Disponible en: <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>

Álvarez A., Pizarro C., Folgueras M.B., (2012) Dpto. de Energía. Universidad de Oviedo. *Caracterización Química de Biomasa y su Relación con el Poder Calorífico*. Disponible en: http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/17777/6/TFM_Ana_AlvarezProteg.pdf

Angulo M.A., (2015). *Producción de pellets energéticos con biomasa residual de Jatropha Curcas*. 155-158 Disponible en: http://www.codesin.mx/wp-content/uploads/2015/03/compendio_jatropha.pdf

EurObser'ER Project, (2014), *A study about the Biogas Barometer*. Disponible en: http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro224_Biogas_en.pdf

Demirba A., (2003). *Relationships between heating value and lignin, fixed carbón, and volatile material contents of shells from biomass product*. Energy Source A, vol. 25, pp. 629-35.

Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE) (2007). *Biomasa: Digestores Anaerobios. 11-13* Disponible en: http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_Digestores_Anaerobios_A2007_0d62926d.pdf

Jiménez G.F., (1991). *Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels*. Fuel, vol. 70, pp. 947-950.

Lomas J.M, Urbano C., Merino J.M., Camarero L.M., (2001). Dpto. de Ingeniería Químicas y del Medio Ambiente. Universidad del País Vasco. *Valorización de la Biomasa en el País Vasco*. Disponible en: <http://www.eve.eus/CMSPages/GetFile.aspx?guid=8512077b-883d-4239-8ab9-39e2aeba2bca>

Lorenzo Y., Obaya M.A., (2005). Instituto Cubano de Investigaciones. *La digestión anaerobia. Aspectos teóricos. 37-40* Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/2231/223120659006.pdf>

Manual de Jatropha Curcas, (2009). 7-9 Disponible en: <http://www.jatropha.pro/PDF%20bestanden/FACT%20Jatropha%20Handbook%20-%20Espanol.pdf>

Obregón C.M., Zamora L.P., (Revisado 2016). Universidad de la Guajira. *Protocolo para la determinación de sólidos fijos y volátiles a 550°C.* 3 Disponible en: <http://sigug.uniguajira.edu.co/sigug/pdf/PROTOCOLOS/GL-PL-11.PROTOCOLO%20S%C3%93LIDOS%20FIJOS%20Y%20VOL%C3%81TILES%20A%20%20550%C2%B0C.pdf>

Shafizadeh F., (1976). New York: Academic Press. *Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins.*

Suárez M., (2016). Dpto. de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica. Universidad de La Laguna. *Influencia del tipo de riego y suelo en la calidad tanto del aceite extraído como del biodiesel producido a partir de cultivos de Jatropha Curcas.* 40-41

Tillman D.A., (1978). New York: Academic Press. *Wood as an energy resource.*

Varnero M.T., (2011). Ministerio de Energía, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Global Environment Facility. *Manual de Biogás.* 13-16. Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>

ANEXO I

En este Anexo se presentan los resultados obtenidos de la valorización química de las muestras estudiadas. En las Tablas AI.1 a AI.3 se encuentran los valores de volumen de biogás producido para cada digestor.

Tiempo (día)	100% Pulpa		100% Torta		60% Torta - 40% Pulpa		60% Torta - 40% Glicerina	
	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	0	0	5,4	360,0	1,8	120,0	0	0,0
2	0	0	16	1066,7	8,1	540,0	0	0,0
3	0	0	16,4	1093,3	8,6	573,3	0,8	53,3
6	0,4	26,7	17,8	1186,7	11,2	746,7	7,7	513,3
7	0,7	46,7	18,4	1226,7	11,7	780,0	8,4	560,0
8	1,1	73,3	19,3	1286,7	12	800,0	8,7	580,0
9	1,4	93,3	19,3	1286,7	12	800,0	8,7	580,0
10	1,5	100,0	19,3	1286,7	12,2	813,3	8,7	580,0
13	2	133,3	19,6	1306,7	12,6	840,0	8,7	580,0
14	2,1	140,0	19,6	1306,7	12,7	846,7	8,8	586,7
15	2,2	146,7	19,6	1306,7	12,8	853,3	8,8	586,7
16	2,3	153,3	19,6	1306,7	13,1	873,3	8,9	593,3
17	2,4	160,0	19,6	1306,7	13,1	873,3	8,9	593,3
20	2,7	180,0	19,6	1306,7	13,5	900,0	9,7	646,7
21	2,8	186,7	20,1	1340,0	13,5	900,0	10	666,7
22	2,8	186,7	20,3	1353,3	13,6	906,7	10,8	720,0
23	2,8	186,7	20,4	1360,0	13,7	913,3	11,4	760,0
24	2,9	193,3	20,6	1373,3	13,9	926,7	11,7	780,0
27	3,2	213,3	20,8	1386,7	14	933,3	12,2	813,3
28	3,3	220,0	20,9	1393,3	14,1	940,0	12,3	820,0
29	3,3	220,00	21	1400,0	14,1	940,0	12,3	820,0

Tabla AI. 2. Alturas y volúmenes acumulados / Experimento II

Tiempo (día)	100% Pulpa		100% Torta		60% Torta - 40% Pulpa		60% Torta - 40% Glicerina		60% Torta - 40% Cáscara	
	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	0,4	26,7	0,4	26,7	6,4	426,7	0,5	33,3	6,7	466,7
2	0,5	33,3	11,1	740,0	10,4	693,3	12,6	840,0	9,1	606,7
3	0,6	40,0	13	866,7	12,2	813,3	14,3	953,3	9,6	640,0
6	2,2	146,7	15,1	920,0	13,8	920,0	14,4	960,0	9,6	640,0
7	2,6	173,3	15,5	940,0	14,1	940,0	14,7	980,0	10	666,7
8	2,8	186,7	15,5	946,7	14,2	946,7	14,7	980,0	10	666,7
9	3,1	206,7	15,7	953,3	14,3	953,3	14,8	986,7	10	666,7
10	3,3	220,0	15,9	953,3	14,3	953,3	15,6	1040,0	10,2	680,0
13	3,5	233,3	16,1	966,7	14,5	966,7	16,6	1106,7	10,3	686,7
14	3,7	246,7	16,6	980,0	14,7	980,0	17,1	1140,0	10,4	693,3
15	3,7	246,7	16,7	980,0	14,7	980,0	17,6	1173,3	10,4	693,3
16	3,7	246,7	16,8	980,0	14,7	980,0	17,9	1193,3	10,5	700,0
17	3,7	246,7	16,9	980,0	14,7	980,0	18,4	1226,7	10,5	700,0

Tabla AI. 3. Alturas y volúmenes acumulados / Experimento Rodríguez A.V.

Tiempo (día)	100% Torta		60% Torta - 40% Pulpa		60% Torta - 40% Glicerina		60% Torta - 40% Cáscara	
	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)	Altura ac. (cm)	Volumen ac. (ml)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,7	0,7	46,7	8,6	573,33	0	0	10,4	693,3
2	12,7	846,7	10	666,7	9,3	620,0	12,2	813,3
3	15,5	1033,3	10,9	726,7	9,8	653,3	12,6	840,0
6	16,1	1073,3	11,4	760,0	12,1	806,7	12,9	860,0
7	16,4	1093,3	11,8	786,7	14,6	973,3	12,9	860,0
8	16,4	1093,3	11,8	786,7	14,8	986,7	12,9	860,0
9	16,4	1093,3	11,8	786,7	16,8	1120,0	12,9	860,0

En las Tablas AI.4 a AI.6 se encuentran los valores de producción de biogás en L/(kg muestra) para todos los residuos.

Tabla AI. 4. Producción acumulada de biogás (L/kg) / Experimento I

Tiempo (día)	100% Pulpa	100% Torta	60% Torta - 40% Pulpa	60% Torta - 40% Glicerina
0	0	0	0	0
0,7	0	12,0	4,0	0
2	0	35,6	18,0	0
3	0	36,4	19,1	1,8
6	0,9	39,6	24,9	17,1
7	1,6	40,9	26,0	18,7
8	2,4	42,9	26,7	19,3
9	3,1	42,9	26,7	19,3
10	3,3	42,9	27,1	19,3
13	4,4	43,6	28,0	19,3
14	4,7	43,6	28,2	19,6
15	4,9	43,6	28,4	19,6
16	5,1	43,6	29,1	19,8
17	5,3	43,6	29,1	19,8
20	6,0	43,6	30,0	21,6
21	6,2	44,7	30,0	22,2
22	6,2	45,1	30,2	24,0
23	6,2	45,3	30,4	25,3
24	6,4	45,8	30,9	26,0
27	7,1	46,2	31,1	27,1
28	7,3	46,4	31,3	27,3
29	7,3	46,7	31,3	27,3

Tabla AI. 5. Producción acumulada de biogás (L/kg) / Experimento II

Tiempo (día)	100% Pulpa	100% Torta	60% Torta - 40% Pulpa	60% Torta - 40% Glicerina	60% Torta - 40% Cáscara
0	0	0	0	0	0
0,7	0,89	0,9	14,2	1,11	14,89
2	1,11	24,7	23,1	28	20,22
3	1,33	28,9	27,1	31,8	21,33
6	4,9	33,6	30,7	32,0	21,33
7	5,8	34,4	31,3	32,7	22,22
8	6,2	34,4	31,6	32,7	22,22
9	6,9	34,9	31,8	32,9	22,22
10	7,3	35,3	31,8	34,7	22,67
13	7,8	35,8	32,2	36,9	22,89
14	8,2	36,9	32,7	38,0	23,11
15	8,2	37,1	32,7	39,1	23,11
16	8,2	37,3	32,7	39,8	23,33
17	8,2	37,6	32,7	40,9	23,33

Tabla AI. 6. Producción acumulada de biogás (L/kg) / Experimento Rodríguez A.V.

Tiempo (día)	100% Torta	60% Torta - 40% Pulpa	60% Torta - 40% Glicerina	60% Torta - 40% Cáscara
0	0	0	0	0
0,7	1,6	19,1	0	23,1
2	28,2	22,2	20,7	27,1
3	34,4	24,2	21,8	28,0
6	35,8	25,3	26,9	28,7
7	36,4	26,2	32,4	28,7
8	36,4	26,2	32,9	28,7
9	36,4	26,2	37,3	28,7

La composición del gas obtenido para los diferentes biodigestores a distinto tiempo se muestra en las Tablas AI.7 a AI.9

Tabla AI. 7. Composición del biogás / Experimento I

Tiempo (día)	100% Pulpa		100% Torta		60% Torta - 40% Pulpa		60% Torta - 40% Glicerina		60% Torta - 40% Cáscara	
	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	100	0	100	0	100	0	0	100	100	0
2	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
3	80,16	19,84	100	0	100	0	100	0	100	0
6	96,94	3,06	100	0	100	0	100	0	100	0
7	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
8	98,52	1,48	100	0	100	0	97,64	2,36	93,08	6,92
9	100	0	100	0	100	0	94,29	5,71	98,79	1,21
10	93,87	6,13	100	0	100	0	90,87	9,13	99,3	0,7
13	100	0	100	0	100	0	-	-	-	-
14	100	0	100	0	100	0	79,54	20,46	78,3	21,7
15	98,41	1,59	100	0	100	0	100	0	93,61	6,39
16	95,2	4,8	100	0	100	0	29,59	70,41	73,9	26,1
17	91,2	8,8	100	0	100	0	53,79	46,21	70,41	29,59
20	90,31	9,69	-	-	100	0	76,34	23,66	-	-
21	86,9	13,1	20,75	79,25	100	0	100	0	-	-
22	87,83	12,17	100	0	59,1	40,9	100	0	-	-
23	93,38	6,62	93,38	6,62	100	0	100	0	-	-
24	89	11	100	0	92,33	7,67	96,89	3,11	-	-
27	-	-	68,01	31,99	-	-	95,86	4,14	-	-
28	33,17	66,83	100	0	100	0	96,94	3,06	-	-
29	72,28	27,72	100	0	96,92	3,08	100	0	-	-

Tabla AI. 8. Composición del biogás / Experimento II

Tiempo (día)	100% Pulpa		100% Torta		60% Torta - 40% Pulpa		60% Torta - 40% Glicerina		60% Torta - 40% Cáscara	
	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄	% CO ₂	% CH ₄
0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
2	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
3	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
6	100	0	100	0	100	0	-	-	-	-
7	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
8	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
9	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
10	100	0	100	0	100	0	100	0	100	0
13	-	-	-	-	-	-	100	0	100	0
14	100	0	100	0	7,1	92,9	100	0	60,87	39,13
15	30,64	69,36	100	0	21,73	78,27	89,23	10,77	91,69	8,31
16	17,25	82,75	46,99	53,01	60,02	39,98	66,25	33,75	81,18	18,82
17	-	-	53,19	46,81	-	-	66,84	33,16	73,78	26,22

Tabla AI. 9. Composición del biogás / Experimento Rodríguez A.V.

Tiempo (día)	100% Pulpa	100% Torta	60% Torta - 40% Pulpa	60% Torta - 40% Glicerina	60% Torta - 40% Cáscara
	% CO ₂	% CO ₂	% CO ₂	% CO ₂	% CO ₂
0	-	-	-	-	-
1	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100
6	100	100	100	100	100
7	100	100	100	100	100
8	100	100	100	100	100
9	100	100	100	100	100

El contenido en sólidos totales, sólidos volátiles y fijos de los diferentes residuos estudiados antes y después del proceso de digestión se encuentran en las Tablas AI.10 a AI.13

Tabla AI. 10. Sólidos totales, volátiles y fijos (inicial) / Experimento I

MUESTRA	Crisoles	Peso Muestra (inicial), g	Peso Muestra luego de calentar (100°C), g	Peso Muestra luego de calcinar (500°C), g	Sólidos Totales (ST), %	Sólidos Volátiles (SV), %	Sólidos Fijos (SF), %
100% Pulpa	1	1,00	0,09	0,03	9	73	27
	2	1,00	0,10	0,02	10	76	24
	Media	1,00	0,10	0,02	10	74	26
100% Torta	1	1,00	0,88	0,27	88	69	31
	2	1,00	0,88	0,27	88	69	31
	Media	1,00	0,88	0,27	88	69	31
60% Torta – 40% Pulpa	1	1,00	0,57	0,15	57	74	26
	2	1,00	0,56	0,15	56	72	28
	Media	1,00	0,56	0,15	56	73	27
60% Torta - 40% Glicerina	1	1,00	0,69	0,04	69	95	5
	2	1,00	0,74	0,24	74	68	32
	Media	1,00	0,72	0,14	72	81	19
60% Torta - 40% Cáscara	1	1,00	0,88	0,28	88	68	32
	2	1,00	0,89	0,28	89	69	31
	Media	1,00	0,88	0,28	88	68	32

Tabla AI. 11. Sólidos totales, volátiles y fijos (inicial) / Experimento II

MUESTRA	Crisoles	Peso Muestra (inicial), g	Peso Muestra luego de calentar (100°), g	Peso Muestra luego de calcinar (500°C), g	Sólidos Totales (ST), %	Sólidos Volátiles (SV), %	Sólidos Fijos (SF), %
100% Pulpa	1	1,00	0,11	0,03	11	78	22
	2	1,00	0,12	0,03	12	79	21
	Media	1,00	0,12	0,03	12	79	21
100% Torta	1	1,00	0,89	0,29	89	68	32
	2	1,00	0,89	0,30	89	67	33
	Media	1,00	0,89	0,29	89	67	33
60% Torta – 40% Pulpa	1	1,00	0,58	0,19	58	68	32
	2	1,00	0,58	0,17	58	71	29
	Media	1,00	0,58	0,18	58	70	30
60% Torta - 40% Glicerina	1	1,00	0,73	0,17	73	76	24
	2	1,00	0,73	0,18	73	75	25
	Media	1,00	0,73	0,18	73	76	24
60% Torta - 40% Cáscara	1	1,00	0,89	0,29	89	67	33
	2	1,00	0,88	0,28	88	68	32
	Media	1,00	0,88	0,29	88	68	32

Tabla AI. 12. Sólidos totales, volátiles y fijos (post) / Experimento I							
MUESTRA	Crisoles	Peso Muestra (inicial), g	Peso Muestra luego de calentar (100°), g	Peso Muestra luego de calcinar (500°C), g	Sólidos Totales (ST), %	Sólidos Volátiles (SV), %	Sólidos Fijos (SF), %
100% Pulpa	1	1,00	0,13	0,01	13	89	11
	2	1,00	0,13	0,02	13	88	12
	Media	1,00	0,13	0,02	13	88	12
100% Torta	1	1,00	0,15	0,05	15	68	32
	2	1,00	0,16	0,05	16	68	32
	Media	1,00	0,16	0,05	16	68	32
60% Torta – 40% Pulpa	1	1,00	0,11	0,04	11	66	34
	2	1,00	0,10	0,04	10	66	34
	Media	1,00	0,11	0,04	11	66	34
60% Torta - 40% Glicerina	1	1,00	0,18	0,05	18	71	29
	2	1,00	0,20	0,08	20	63	37
	Media	1,00	0,19	0,06	19	67	33
60% Torta - 40% Cáscara	1	1,00	0,12	0,03	12	71	29
	2	1,00	0,22	0,06	22	74	26
	Media	1,00	0,17	0,05	17	72	28

Tabla AI. 13. Sólidos totales, volátiles y fijos (post) / Experimento II							
MUESTRA	Crisoles	Peso Muestra (inicial), g	Peso Muestra luego de calentar (100°), g	Peso Muestra luego de calcinar (500°C), g	Sólidos Totales (ST), %	Sólidos Volátiles (SV), %	Sólidos Fijos (SF), %
100% Pulpa	1	1,00	0,10	0,02	10	80	20
	2	1,00	0,10	0,01	10	90	10
	Media	1,00	0,10	0,02	10	85	15
100% Torta	1	1,00	0,14	0,05	14	64	36
	2	1,00	0,14	0,05	14	64	36
	Media	1,00	0,14	0,05	14	64	36
60% Torta – 40% Pulpa	1	1,00	0,13	0,03	13	77	23
	2	1,00	0,11	0,04	11	64	36
	Media	1,00	0,12	0,04	12	70	30
60% Torta - 40% Glicerina	1	1,00	0,09	0,01	9	89	11
	2	1,00	0,09	0,02	9	78	22
	Media	1,00	0,09	0,01	9	83	17
60% Torta - 40% Cáscara	1	1,00	0,21	0,05	21	76	24
	2	1,00	0,19	0,04	19	79	21
	Media	1,00	0,20	0,05	20	78	22

ANEXO II

En el Anexo II se presentan los datos obtenidos para la valorización energética directa de los residuos estudiados. Las Figuras AII.1 y AII.2 muestran los resultados de los análisis termogravimétrico de los residuos de torta y cáscara.

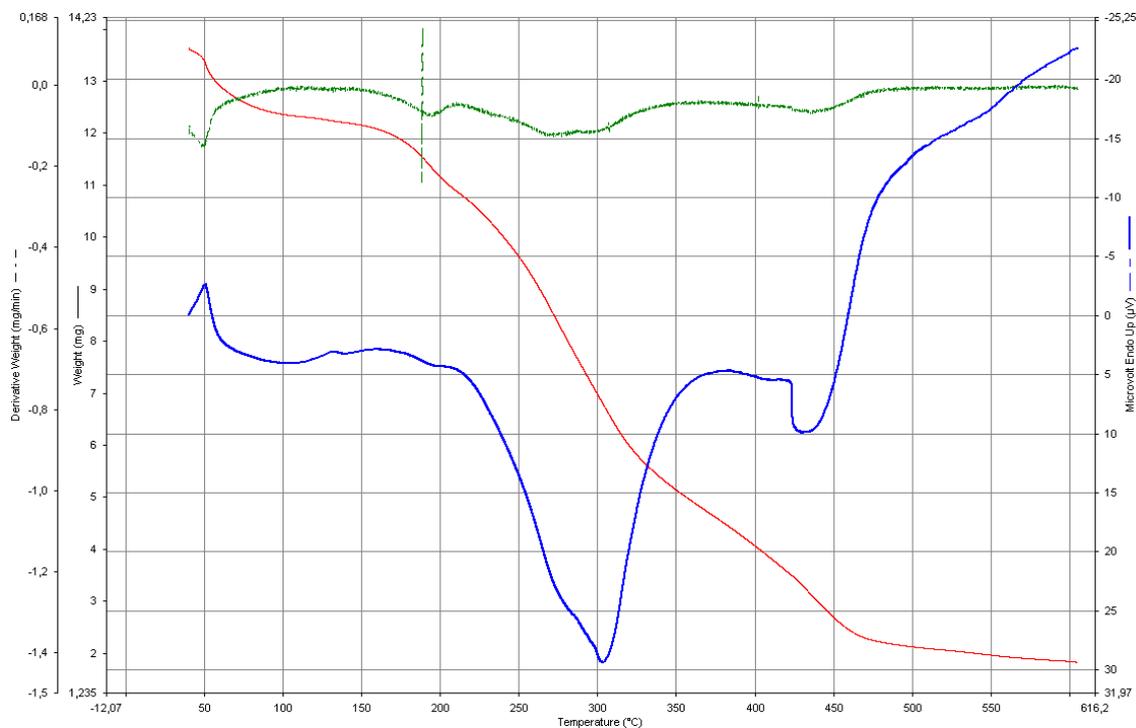


Figura AII. 1. TGA Torta

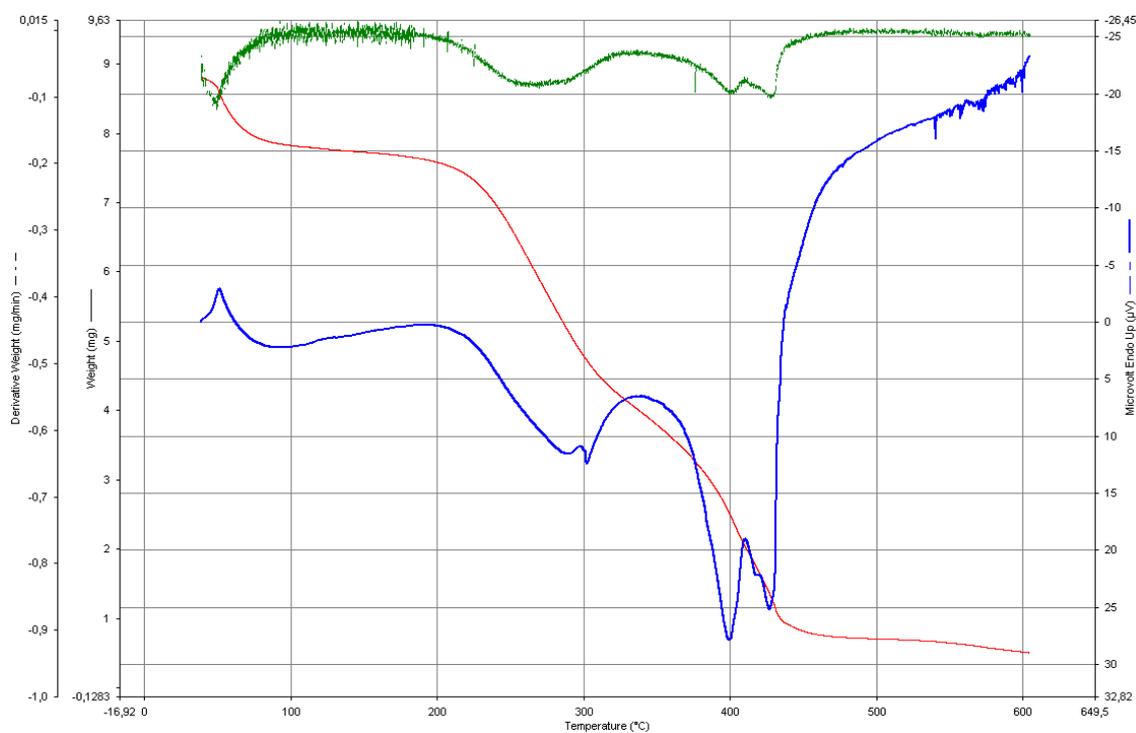


Figura AII. 2. TGA Cáscara

En la Tabla AII.1 se presentan los datos obtenidos en las medidas del contenido en ceniza de los residuos de torta y cáscara de semillas de *Jatropha Curcas*.

Tabla AII. 1. Porcentaje de ceniza en la muestra						
MUESTRA	Crisoles	Peso Muestra (inicial), g	Peso muestra seca, g	Peso ceniza, g	% ceniza en base húmeda	% ceniza en base seca
Torta	1	1,00	0,87	0,10	10	11
	2	1,00	0,87	0,11	11	13
	Media	1,00	0,87	0,11	11	12
Cáscara	1	1,00	0,88	0,05	5	6
	2	1,00	0,87	0,05	5	6
	Media	1,00	0,88	0,05	5	6