



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO DE FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LOS
RECURSOS AGRÍCOLAS PARA SU
VALORIZACIÓN ENERGÉTICA
EN CALDERAS SPOUTED BED
REACTORS.**

AUTORA: CLARA BLASCO SOLER

TUTOR: JOSÉ MIGUEL MONTALVÁ SUBIRATS

COTUTORA: AMPARO RIBES GREUS

CURSO ACADÉMICO: 2017-2018

A mis padres, por enseñarme todo lo que sé.

A mi hermano, por ser mi ejemplo a seguir.

*A mi pareja, por el apoyo incondicional durante todo este tiempo,
y, a mis compañeras de viaje de esta etapa , sin ellas no hubiera sido lo mismo.*

RESUMEN

La agricultura, las industrias de transformación de productos agrícolas o la industria agroalimenticia generan una gran cantidad de residuos cuya adecuada gestión es imprescindible para garantizar la protección del medio ambiente. Ahora bien, estos residuos correctamente recolectados y transformados pueden ser valorizados y convertidos en una fuente importante de recursos, tanto desde el punto de vista material como energético. Sin embargo, la gran variedad de estos residuos obliga a adaptar y establecer, para cada uno de ellos, los métodos de obtención específicos de las materias primas que los componen, así como sus propiedades térmicas, sin las cuales cualquier planificación y aprovechamiento energético quedaría incompleto y sería ineficaz.

En este contexto, este Trabajo Final de Grado se plantea como objetivo principal caracterizar diferentes residuos, tanto desde el punto de vista de sus propiedades térmicas como materiales. Concretamente, se han seleccionado los residuos del café procesado en las cafeteras, rastrojos del cultivo de algodón, y del persimón rojo o caqui, para diseñar un aprovechamiento energético eficiente de estos residuos convertidos en biomasa. Asimismo, con este estudio se pretende evitar un grave problema medioambiental, puesto que la quema incontrolada de estos residuos es una fuente de emisiones hacia la atmósfera, entre otros gases de efecto invernadero: metano, monóxido y dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, etc.

Para alcanzar este objetivo se han aplicado las técnicas de Análisis Termogravimétrico (TGA), para caracterizar los procesos de degradación termoquímica, evaluar sus propiedades térmicas y valor energético; así como el *Proximate Analysis* para conocer la composición química de los mismos. De este modo, se determinó, el contenido de humedad, cenizas, materia volátil y su correspondiente contenido en carbono fijo. Posteriormente, se analizó la composición elemental de los residuos para obtener el poder calorífico de cada uno de ellos y la degradación y descomposición de los residuos en función de la temperatura. El análisis térmico se realizó en presencia de oxígeno y de argón para conocer el comportamiento de los residuos en ambos tipos de atmósferas. El estudio de todas estas propiedades permitió establecer si el proceso óptimo para cada uno de ellos es la pirólisis o la combustión en atmósfera oxidante. Por último, se determinaron con estos parámetros las condiciones más favorables para la valorización energética de dichos residuos en una caldera o reactor tipo *Spouted Bed Reactor* (SBR).

RESUM

L'agricultura, les indústries de transformació de productes agrícoles o la indústria agroalimentària generen una gran quantitat de residus on una adequada gestió és imprescindible per a garantir la protecció del medi ambient. Ara bé, aquests residus correctament recollits i transformats poden ser valorats i convertits en una font important de recursos, tant des de el punt de vista material com energètic. No obstant això, la gran varietat d'aquests residus obliga a adaptar i establir, per a cada un d'ells, els mètodes d'obtenció específics de les matèries primeres que els componen, així com les seues propietats tèrmiques, sense les quals qualsevol planificació i aprofitament energètic quedaria incomplet i seria ineficaç.

En aquest context, aquest Treball Final de Grau es planteja com a objectiu principal caracteritzar diferents residus, tant des del punt de vista de les seues propietats tèrmiques com materials. Concretament, s'han seleccionat els residus del café processat en les cafeteres, restolls del cultiu del cotó, i del persimón roig o caqui, per a dissenyar un aprofitament energètic eficient d'aquests residus convertits en biomassa. Així mateix, amb aquest estudi es pretén evitar un greu problema mediambiental, ja que la crema incontrolada d'aquests residus és una font d'emissions cap a l'atmosfera, entre altres gasos d'efecte hivernacle: metà, monòxid i diòxid de carboni, òxids de nitrogen, etc.

Per aconseguir aquest objectiu s'han aplicat les tècniques d'Anàlisi Termogravimètric (TGA), per a caracteritzar els processos de degradació termoquímica, avaluar les seues propietats tèrmiques i valor energètic; així com el *Proximate Analysis* per a conèixer la composició química dels mateixos. D'aquesta manera, es va determinar, el contingut d'humitat, cendres, matèria volàtil i el seu corresponent contingut en carboni fix. Posteriorment, es va analitzar la composició elemental dels residus per a obtenir el poder calorífic de cada un d'ells i la degradació i descomposició dels residus en funció de la temperatura. L'anàlisi tèrmic es va realitzar en presència d'oxigen i d'argó per a conèixer el comportament dels residus en ambdós tipus d'atmosferes. L'estudi d'aquestes propietats va permetre establir si el procés òptim per a cada un d'ells és la piròlisis o la combustió en atmosfera oxidant. Finalment, es van determinar amb aquests paràmetres les condicions més favorables per a la valoració energètica d'aquests residus en una caldera o reactor tipus *Spouted Bed Reactor* (SBR).

SUMMARY

Agriculture, agricultural products processing industries, or the agri-food industry generate a lot of waste whose proper management is essential to ensure the protection of the environment. Now, the correctly collected and processed residues can be valued and converted into an important source of resources, both from a material and energy point of view. However, the great variety of these wastes requires to adapt and establish, for each one of them, the specific obtaining methods of the raw materials that compose them, as well as their thermal properties, without which any planning and energy use would be incomplete and ineffective.

In this context, this Final Degree Project work arises as a main objective characterize different waste, both from the point of view of its thermal properties such as materials. Specifically, we have selected wastes of coffee processed in coffee machines, wastes of the cultivation of cotton and the red persimmon, to design an efficient energy recovery of waste converted into biomass. Also, this study aims to avoid a serious environmental problem, since the uncontrolled burning of this waste is a source of emissions into the atmosphere, among other greenhouse gases: methane, carbon monoxide and dioxide, nitrogen oxides, etc.

To achieve this objective, the techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA) have been applied to characterize thermochemical degradation processes, evaluate their thermal properties and energetic value; as well as the *Proximate Analysis* to know the chemical composition of them. In this way, the moisture content, ashes, volatile matter and its corresponding fixed carbon content were determined. Afterwards, the elemental composition of the waste was analyzed to obtain the calorific value of each one of them and the degradation and decomposition of the waste as a function of temperature. The thermal analysis was performed in the presence of oxygen and argon to know the behavior of the waste in both types of atmospheres. The study of all these properties allowed to establish if the optimal process for each of them is pyrolysis or combustion in oxidizing atmosphere. Finally, the most favorable conditions for the energy recovery of said waste in a boiler or reactor type *Spouted Bed Reactors* (SBR) were determined with these parameters.

ÍNDICE

1. PROPÓSITO DEL TRABAJO	9
1.1. Antecedentes y justificación.....	9
1.2. Objetivos	13
2. INTRODUCCIÓN.....	15
2.1. La biomasa como combustible.....	15
2.2. Tecnologías de aprovechamiento de biomasa	18
2.3. Residuos agrícolas.....	21
2.3.1. <i>Borra de café</i>	21
2.3.2. <i>Algodón</i>	22
2.3.3. <i>Caqui variedad rojo brillante persimón</i>	23
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	25
3.1. Materiales objeto de estudio	25
3.2. Proximate Analysis	27
3.2.1. <i>Determinación del contenido de humedad</i>	27
3.2.2. <i>Determinación del contenido en cenizas</i>	29
3.2.3. <i>Determinación del contenido en materia volátil</i>	31
3.2.4. <i>Determinación del contenido en carbono fijo</i>	32
3.3. Composición de la biomasa	33
3.4. Análisis elemental	35
3.5. Poder calorífico	38
3.6. Análisis térmico: termogravimetría (TGA)	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
4.1. Resultados contenido de humedad	43
4.2. Resultados contenido en cenizas.....	45
4.3. Resultados contenido en materia volátil.....	47
4.4. Resultados contenido en carbono fijo.....	49
4.5. Resultados composición química elemental	50
4.6. Resultados poder calorífico	51
4.7. Resultados análisis termogravimétrico	53
4.8. Análisis comparativo de los parámetros que caracterizan cada uno de los residuos estudiados.	60

5. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ, ALGODÓN Y CAQUI ROJO BRILLANTE PERSIMÓN EN UNA CALDERA ‘SPOUTED BED REACTORS’ (SBR)	64
6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	70
7. PRESUPUESTO PARCIAL	72
7.1. Mano de obra	72
7.2. Equipos y herramientas	73
7.3. Material fungible	74
7.4. Gastos adicionales	75
8. PRESUPUESTO TOTAL	76
REFERENCIAS	77

1. PROPÓSITO DEL TRABAJO

1.1. Antecedentes y justificación

Se considera la energía una necesidad básica que a lo largo del tiempo ha ido aumentando debido a los avances económicos y sociales. El carbón, el petróleo y el gas natural son las principales fuentes de energía que se utilizan para cubrir las necesidades de la población y forman parte del grupo de los combustibles fósiles. Se entiende por combustibles fósiles aquellos que se forman de manera natural mediante procesos biogeoquímicos. Son generados a lo largo de millones de años en condiciones específicas. Una vez extraídos, se utilizan entre otras aplicaciones como combustible.

Su existencia es conocida por la humanidad desde hace miles de años. No obstante, la aplicación de estos en la industria data de finales del siglo XVIII, cuando se desarrolló la Revolución Industrial y se inventó la máquina de vapor, donde se utilizaban cantidades más significativas de carbón. Este combustible es una roca sedimentaria de color negro o marrón oscuro formada por carbono y una mezcla de otros componentes. La generación de electricidad es el uso principal de este combustible fósil ya que tiene un elevado poder calorífico debido al alto contenido de carbono. La cantidad de carbono en el carbón es superior al 50% en peso y al 70% en volumen. El carbón contiene humedad pero esta humedad es variable y es aquella que quedó atrapada cuando se formó el carbón [1].

Más tarde, apareció el petróleo como fuente de energía principal ya que este era el combustible utilizado para el transporte terrestre, marítimo y la aviación. Se trata de un aceite mineral que está formado por hidrocarburos y contenido en bolsas grandes situadas en las capas superiores de la corteza terrestre. Cuando el petróleo es refinado se obtienen diversos productos que se utilizan entre otros usos como fuente de energía y para la automoción. Los productos más relevantes son la gasolina, el gasóleo, el fuel, etc [2].

Por último, se encuentra el gas natural. Esta fuente de energía está formada por hidrocarburos mezclados (combinación de átomos de hidrógeno y carbono). Dependiendo de la combinación de estos el poder calorífico del gas natural varía. El rango máximo se encuentra entre 8500 kcal y 10200 kcal por metro cúbico de gas natural. Esta fuente de energía es el combustible fósil más limpio en cuanto a residuos y contaminación atmosférica y, además, es el combustible más efectivo para obtener electricidad en las centrales térmicas, siendo su eficiencia del 50,7% respecto al 25,7% del fuel o el 26,8% del carbón. Si se emplea directamente, es decir, sin una previa transformación, la eficiencia aumenta considerablemente llegando a obtener valores del 91,2%. Además, esta fuente de energía se considera mucho más económica y su almacenaje es más sencillo que los otros dos combustibles fósiles [3].

Sin embargo, los combustibles fósiles que se utilizan presentan grandes inconvenientes que hacen que se ponga en entredicho su uso. Las fuentes de energía actuales son hidrocarburos que al quemarse, producen un exceso de CO₂ que hace que aumente la temperatura y se produzca el cambio climático. El cambio climático es uno de los principales problemas de la sociedad actual además del agotamiento de las propias fuentes de energía, ya que se consideran finitas.

A continuación, en la **Figura 1** se muestra una comparativa de los combustibles fósiles frente a las energías renovables durante un periodo de tiempo de 20 años, donde se observa claramente un aumento de la capacidad productiva de energías renovables respecto a los combustibles fósiles, debiéndose esto al agotamiento del carbón, el petróleo y el gas natural.

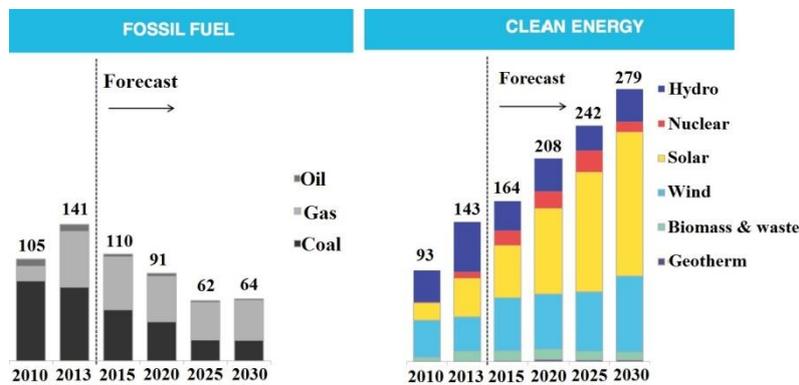


Figura 1. Predicción de la capacidad productiva de combustibles fósiles frente a energías renovables [4].

En la **Figura 2** se muestra un claro ejemplo del ritmo de consumo de los combustibles fósiles en un periodo largo de tiempo, siendo este periodo desde la actualidad hasta aproximadamente el año 2200. El petróleo y el gas natural presentan un ritmo de consumo muy alto, agotándose tan pronto debido al alto uso de estos en la sociedad actual, ya sea como combustible para los transportes o para la producción de energía en los hogares en el caso del gas natural. Por estas razones, como muestra la **Figura 2**, se prevé que se agoten en los próximos años. Sin embargo, el carbón tiene un ritmo de consumo muchísimo menor ya que actualmente no es una fuente de energía tan utilizada, siendo el combustible de mayor uso en la Revolución Industrial.

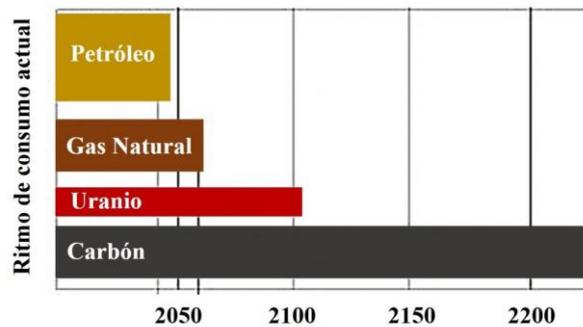


Figura 2. Estimación del consumo de los combustibles fósiles [5].

La Lluvia ácida es otro inconveniente que cabe destacar y que se origina de la siguiente forma. La quema de los combustibles fósiles libera óxidos de azufre y nitrógeno que, al reaccionar con gases de la atmósfera, precipitan en forma de ácidos sulfúrico y nítrico, lo que provoca un aumento de la acidificación del agua. Esta lluvia puede causar problemas con la vegetación, la tierra y el agua aumentando su contaminación y además, puede provocar la corrosión en edificios y estructuras metálicas [6]. Estos problemas han llevado a la sociedad a la búsqueda de alternativas que puedan reducir las emisiones de carbono. La principal alternativa que existe para evitar esta situación es la sustitución de los combustibles fósiles por las energías renovables, las cuales evitan el impacto que tienen las emisiones de carbono sobre el medio ambiente.

Aunque las alternativas que se ofrecen presentan muchos más beneficios, los combustibles fósiles siguen siendo los principales generadores de electricidad del mundo [7]. Aproximadamente, el 70% de la electricidad del mundo sigue produciéndose a partir de los combustibles fósiles. Contienen gran cantidad de carbono en su composición. Este es el motivo por el cual el sector eléctrico es el sector con más producción de emisiones de carbono. Un 41% de las emisiones de carbono son debidas a la producción de electricidad, siendo dos veces mayor a las emisiones del sector del transporte. Además, se espera que el porcentaje de estas emisiones aumente en el futuro debido a la alta demanda energética que se produce en los países desarrollados [8].

Debido al alto porcentaje de emisiones de carbono, la sociedad ha ido reduciendo el uso de combustibles fósiles gradualmente y ha ido implantando el uso de energías renovables. Aunque se consideran energías más limpias, sólo el 18% de la energía es producida por las energías renovables [8]. Se definen como las energías que provienen del sol, el viento, el calor geotérmico o la lluvia. Por esta razón, nunca se agotan. La **Figura 3** muestra los diferentes tipos de energías renovables que se consideran más importantes.

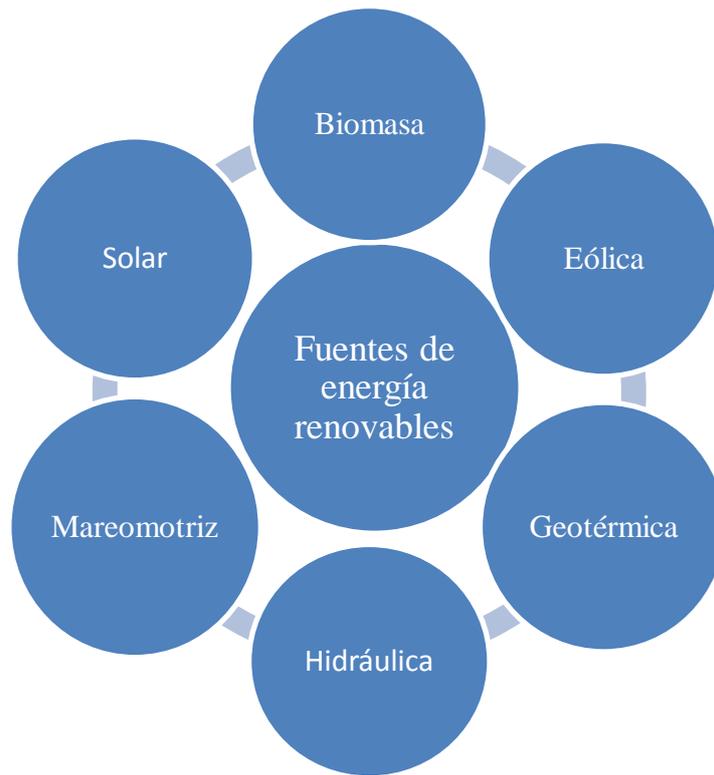


Figura 3. Fuentes de energía renovable.

La generación de energía renovable se ha convertido en una herramienta estratégica de primer orden para el desarrollo sostenible de nuestra sociedad. Entre el resto de energías renovables, destaca la utilización de la biomasa como un proceso respetuoso con el medio ambiente e imprescindible en un planeta al que se le están agotando los recursos energéticos. La gran variedad de residuos forestales, agrícolas o agroalimentarios que se generan a nivel mundial, abre una gran posibilidad para su aprovechamiento en forma de biomasa y refuerza la necesidad de evaluar y analizar cada uno de estos recursos para su valorización, tanto material como energética.

1.2. Objetivos

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es caracterizar diferentes residuos agrícolas, tanto desde el punto de vista de sus propiedades térmicas como materiales. Concretamente, se han seleccionado los residuos del café procesado en las cafeteras, rastrojos del cultivo de algodón, y del persimón rojo o caqui, para diseñar un aprovechamiento energético eficiente de estos residuos convertidos en biomasa

Este objetivo general se descompone en una serie de objetivos específicos:

- Transformación de los residuos agrícolas a partir de la caracterización mediante *Proximate Analysis*.
- Determinar la composición química en términos de contenido de humedad, cenizas, materia volátil y su correspondiente contenido en carbono fijo.
- Determinar la composición química elemental para la obtención del poder calorífico de los residuos.
- Analizar los procesos de degradación en atmósfera inerte u oxidante.
- Caracterizar los procesos de degradación termoquímica y descomposición de los residuos en función de la temperatura.
- Determinar con estos parámetros las condiciones más favorables para la valorización energética de dichos residuos para su uso como biocombustible.
- Determinar a partir de los parámetros obtenidos las condiciones óptimas de funcionamiento para la valorización de estos residuos en una caldera de tipo *Spouted Bed Reactor* (SBR).

2. INTRODUCCIÓN

2.1. La biomasa como combustible

La biomasa, en un contexto energético, se refiere a todos aquellos recursos biológicos, tanto de origen vegetal como animal a partir de los cuales se puede obtener un combustible energético, llamado biofuel, para producir energía. A diferencia de la energía solar o eólica que se concentran y almacenan con cierta dificultad, este tipo de energía es la única que lleva adjunto el almacenamiento. La materia orgánica que se forma es la denominada energía de la biomasa y su creación es a partir del proceso de fotosíntesis el cual produce moléculas grandes que contienen grandes cantidades de energía a partir de la luz solar. Tanto el coste como el almacenamiento se consideran nulos en este proceso [9].

Aproximadamente, un 30% de la energía solar se transforma en energía de la biomasa. De ese 30%, únicamente el 40% se considera fotosintéticamente activo y de ese 40% el 30% es reflejado en la plantas. Si a esto se le añaden pérdidas por el aire que respiran las plantas y otras circunstancias, sólo el 1% de la energía solar que captan las especies vegetales es transformada en biomasa. Se trata de un rendimiento muy bajo pero que gracias a la distribución de los seres vivos a lo largo de todo el planeta no se considera tan ínfima [9].

Existen diferentes tipos de biomasa de los cuales podemos distinguir cuatro. El primero de ellos es la biomasa vegetal que se produce de forma directa a partir de la fotosíntesis, después está la biomasa animal que es la que se produce a partir del consumo de la biomasa vegetal por parte de los seres vivos. Una vez se hayan originado residuos a partir de los dos anteriores, aparece la biomasa residual y por último, se encuentra la biomasa fósil, que es aquella que se encuentra sepultada bajo tierra y que bajo una serie de mecanismos químicos se transforma en combustibles fósiles [9]. La **Figura 4** muestra los diferentes tipos de biomasa.

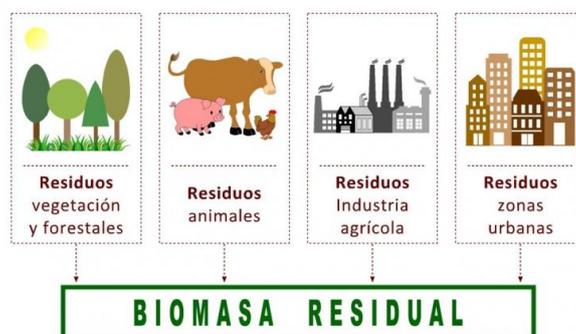


Figura 4. Tipos de biomasa.

Existen dos alternativas para producir energía a través del uso de la biomasa. Una de ellas es el uso de residuos como fuente de biomasa y la otra la realización de cultivos energéticos para producir energía [9]. En cuanto a los residuos como principal fuente de biomasa, se distinguen tres grupos: los agrarios, los industriales y los urbanos.

- Los residuos agrarios se originan debido a la actividad humana que se ejerce sobre el sector primario. Dentro de este grupo se encuentran los residuos agrícolas, los forestales y los ganaderos.
- Los residuos industriales son aquellos que se producen en el sector industrial aunque solo aquellas industrias que generan grandes volúmenes tienen tendencia al aprovechamiento de estos para la producción de energía.
- Los residuos urbanos son aquellos que son producidos por la población y se refieren a los desechos que se generan en los domicilios.

Gran parte de los residuos son materia orgánica y se transforman en biomasa residual, que es considerado un combustible de alto potencial para la producción de energía. El uso de biomasa presenta una serie de ventajas que cabe tener en cuenta. La producción de residuos como materia prima está en continuo crecimiento debido a la actividad humana. Se suelen concentrar en ciertos lugares por lo que no hay costes de transporte. Al ser residuos que se utilizan para la producción de electricidad ayudan a la eliminación de ellos mismos y por lo tanto, esto supone preservar y proteger el medio ambiente. Además, algunos residuos pueden generar otros productos de valor al aplicarles ciertos métodos [9].

Son varias las ventajas que presenta la biomasa pero aun así, cabe tener en cuenta que su baja densidad física y energética además de su humedad deben ser tratadas previamente a su aprovechamiento mediante procesos de transformación.

Los procesos de transformación que se utilizan para el aprovechamiento energético son los siguientes [10]:

- Procesos físicos: se trabaja físicamente sobre la biomasa. Este proceso se considera como un pre-tratamiento que está ligado con las fases primarias de transformación.
- Procesos termoquímicos: la biomasa se somete a una transformación donde se trabajan a temperaturas de entre 300°C y 1000°C. Se genera un calentamiento que produce un proceso de secado y evaporación de componentes volátiles para posteriormente, producirse reacciones de craqueo o descomposición de sus moléculas y reacciones donde los productos formados en la primera fase reaccionan entre sí y con los componentes de la atmósfera produciéndose la reacción deseada. Así es como se originan los productos finales.

- Procesos biológicos: se llevan a cabo por la fermentación. Se relacionan con los ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas y polímeros.

El aprovechamiento energético se puede realizar de dos formas diferentes, por combustión directa para producir calor o transformando la biomasa en combustible para mejorar el almacenamiento y el transporte [10].

La combustión es el proceso más económico para la producción de calor y energía [11]. Es un proceso termoquímico que se produce en una atmósfera oxidante de aire u oxígeno. Cuando la combustión es completa, se obtiene CO₂, agua y sales minerales (cenizas) y se produce calor en forma de gases calientes [10]. Este proceso posee una serie de ventajas económicas y medioambientales ya que la combustión de biomasa se considera una fuente de energía de bajo coste, limpia y renovable [11].

2.2. Tecnologías de aprovechamiento de biomasa

La combustión directa se ha utilizado habitualmente en calderas de uso doméstico para generar calor. Son sistemas que carecen de una gran eficiencia y no requieren un exhaustivo tratamiento previo del combustible. Sin embargo, para uso industrial se necesitan instalaciones de mayor calidad. Estas instalaciones se basan en la generación de vapor a alta temperatura y presión y por consiguiente, en la generación de electricidad. Se pueden distinguir diferentes tipos de calderas en función de la eficiencia que tenga cada una de ellas [12]:

- Calderas de lecho fijo o parrilla. En este tipo de calderas el combustible que se emplea son trozos o astillas. Se introduce sobre unas placas que vibran y se queman al mismo tiempo que se desplazan hacia un colector de cenizas colocado en el extremo opuesto a la inyección.

La principal ventaja que ofrece este tipo de calderas es que resulta simple y puede alcanzar temperaturas por encima de los 1000 °C. No obstante, las altas temperaturas pueden causar problemas de corrosión ya que no son aptos para residuos que contienen un alto contenido en cenizas, como los residuos de los cultivos. Cabe destacar que el producto de la reacción presenta un alto contenido de alquitrán y un bajo valor de calentamiento [13]. La **Figura 5** representa la tecnología empleada para una caldera de lecho fijo.

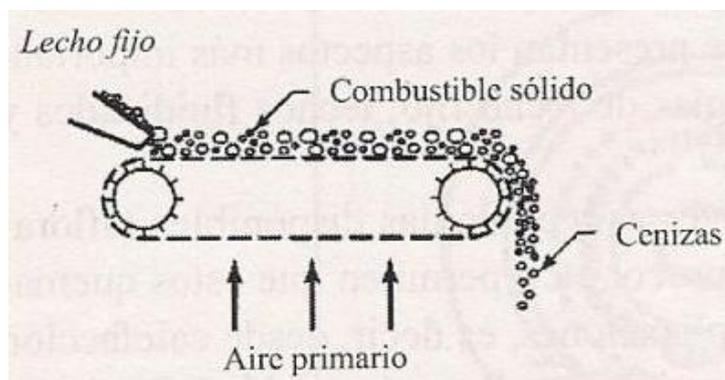


Figura 5. Tecnología de Lecho fijo [14].

- Calderas de combustible pulverizado o lecho arrastrado. El combustible se tritura hasta obtener un tamaño lo suficientemente pequeño para ser menor a un milímetro. Se introduce en la caldera junto con el aire empleado en la combustión mediante los quemadores. Las partículas del combustible se queman y salen con los gases en dirección a las etapas de filtrado y limpieza. En la **Figura 6** se muestra un ejemplo de una caldera de combustible pulverizado.

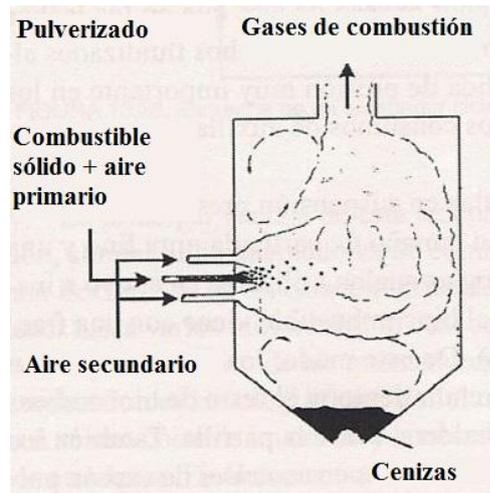


Figura 6. Tecnología de combustible pulverizado o lecho arrastrado [14].

- Calderas de lecho fluido. El combustible utilizado en calderas de lecho fluido tiene un tamaño menor al de calderas de lecho fijo, siendo reducido hasta milímetros. Se mantiene en un lecho de arena donde está en suspensión con las partículas de arena. Se suele introducir un ciclón para mantener el flujo circulante. Gracias al ciclón las partículas son arrastradas por el aire que se emplea en la combustión.

Su mayor ventaja es la uniformidad de la temperatura en la zona de gasificación debido a la adición del material inerte al lecho que mejora las tasas de intercambio de calor, el contacto óptimo entre gas y sólido y la alta turbulencia. El producto de reacción tiene un mayor valor de calentamiento y un menor contenido en alquitrán respecto a las calderas de lecho fijo. Sin embargo, puede tener elevadas caídas de presión del sistema además de que la caldera se puede erosionar cada cierto tiempo [13]. En la **Figura 7** se muestra un ejemplo de una caldera de lecho fluidizado.

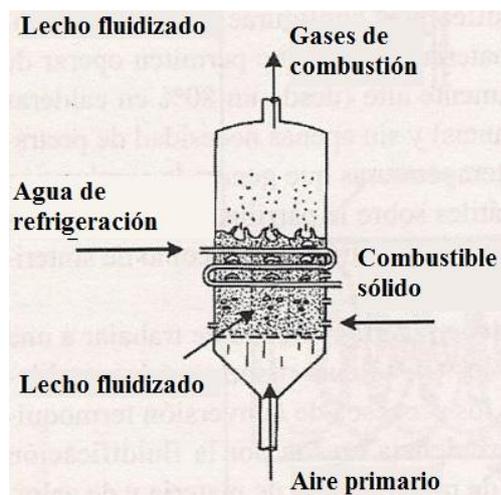


Figura 7. Tecnología de Lecho fluidizado [14].

Los *Spouted Bed Reactors* (SBR) son un tipo de unidades fluidizadas donde la base que está perforada es reemplazada por un solo orificio que se suele situar al centro. Este tipo de configuración mejora la recirculación de las partículas con mayor rendimiento y menores requerimientos de energía respecto a las otras tecnologías de lecho fluido. Aunque no se trate exactamente de calderas de lecho fluido logra el mismo propósito para partículas gruesas que la fluidización para materiales finos [13].

En la actualidad, los *Spouted Bed Reactors* son una tecnología de gran interés para llevar a cabo reacciones termoquímicas como la pirólisis, la gasificación y la combustión de carbón y de otros materiales de desecho como los residuos agrícolas. En la **Figura 8** se muestra una representación esquemática de un reactor Spouted Bed.

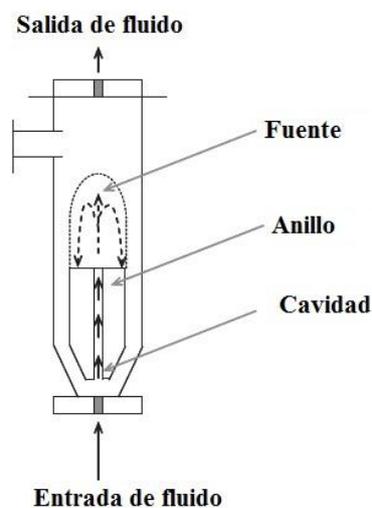


Figura 8. Tecnología de *Spouted Bed Reactors*.

Se pueden distinguir tres regiones: anillo, cavidad y fuente. El núcleo central por donde fluye el aire es la cavidad, la región con forma anular es la del anillo y los sólidos que están sobre la superficie del lecho arrastrados por el pico y bajando por el anillo son la fuente. En el fondo del recipiente se usa una base cónica para poder eliminar las zonas muertas [13].

El proceso general está compuesto por un núcleo central de fase diluida con sólidos que se mueven hacia arriba y que fluyen en un fluido concurrente y por otro lado, una fase de mayor densidad que circula por el anillo con una percolación de fluido a contracorriente. Con este sistema se mejora el contacto entre el sólido y el gas [13].

El *Spouted Bed Reactor* ha sido utilizado para la producción de energía en estudios de valorización de residuos agrícolas. Por ello, más adelante se realizará una descripción más detallada de este proceso como una posible aplicación práctica en este estudio.

2.3. Residuos agrícolas

El elevado consumo de café y la gran producción de algodón a nivel mundial, además de la problemática existente en las hojas de caqui debido a la difícil degradación de éstas, hace que sea conveniente realizar una valoración energética y material para establecer los métodos de obtención específicos de las materias primas que componen cada uno de los residuos así como sus respectivas propiedades térmicas. A continuación se describe, de forma más detallada, cada uno de los residuos.

2.3.1. Borra de café

Estudios realizados en Europa y América determinan que un adulto consume aproximadamente 0,5 L de café al día, lo que implica que por cada tonelada de café verde hay unos 480 kg de borra [15]. Por tanto, se puede afirmar que el alto consumo de café produce una alta cantidad de residuos.

La borra de café es un residuo que se genera en las fábricas de café soluble. Es la parte insoluble del grano tostado, como se observa en la **Figura 9**, y representa el 10% del peso del fruto fresco [16].



Figura 9. Borra de café.

Una vez realizado el proceso de prensado y secado hasta un rango de entre el 8% y el 15% de humedad, la borra se emplea en las calderas como combustible de forma directa aunque en muchos casos se emplea como basura de uso doméstico que se incinera y se lleva a un enterramiento sanitario [16], [17]. Como combustible tiene un poder calorífico de entre 24,91 MJ/kg y 29,01 MJ/kg de borra seca. A parte de su uso como combustible, también puede producir biogás, bioetanol y biodiesel (combustibles líquidos). En el caso del biogás, tiene un potencial calorífico del 5,90 MJ/kg de borra seca mientras que en el caso del bioetanol su poder calorífico es de 4,38 MJ/kg de borra seca. Por otro lado, el biodiesel tiene un poder calorífico de 5,76 MJ/kg [16].

Otra de sus aplicaciones es en la industria alimenticia donde se incorporan extractos de café ricos en antioxidantes para garantizar la conservación y el aroma de estabilización además de aumentar el valor nutricional. También puede ser utilizada como abono, echada directamente al suelo con humedad o seca. Sin embargo, su composición orgánica y mineral afecta su eficiencia aunque contiene una alta cantidad de materia orgánica y potasio. Su principal desventaja como abono es que es ácido (pH= 4,2) y contiene poca cantidad de nitrógeno [17].

Como se ha nombrado anteriormente, la borra de café se puede emplear como combustible de forma directa. No obstante, debe tratarse previamente ya que debe eliminarse su humedad para prevenir la aparición de grandes cantidades de vapor ya que esto implica un reducción de su poder calorífico [17].

2.3.2. Algodón

El algodón *Gossypium hirsutum* L. es una planta que habita en zonas con altas temperaturas. Su periodo vegetativo varía de cinco a siete meses dependiendo de la cantidad de calor que reciba. Requiere veranos largos, cálidos y húmedos. China, India, EEUU, Pakistán y Brasil son los mayores productores de algodón aunque en Brasil es mayoritariamente exportado [18], [19].

El algodón tiene distintas características. Se trata de una planta fibrosa y oleaginosa además de que es productora de la proteína de la calidad. Por eso, es un gran suplemento proteico en la alimentación de los humanos y los animales [19], [20], [21].



Figura 10. Algodón *Gossypium hirsutum*.

La fibra es el producto principal del algodón y tiene diversas aplicaciones industriales tales como tejidos, cuerdas, cordones, etc [18], [21].

Mediante el proceso de desmotación se separa la fibra de la semilla de la **Figura 11**. De la semilla se pueden obtener varios subproductos [18], [21]. En el proceso de desmotado, además de la semilla y la fibra se obtiene el aceite.



Figura 11. Semillas de algodón.

2.3.3. *Caqui variedad rojo brillante persimón*

La producción anual de caqui según la FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura) es de más de $4 \cdot 10^9$ kg. Los principales países productores de este fruto son China con $3,3 \cdot 10^9$ kg, la República de Corea con $3,9 \cdot 10^8$ kg y Japón con $2,1 \cdot 10^8$ kg. En los países europeos, Italia destaca entre los principales productores ($5 \cdot 10^7$ kg en 2011) [22]. En España se introdujo el caqui a finales del siglo XIX y se cultivó principalmente en árboles aislados. En España se produce menos de 0,1 millones de toneladas aunque se considera un gran crecimiento durante los últimos 15 años, especialmente en zonas del mediterráneo. La variedad más importante que se cultiva y se produce en España es el caqui Rojo Brillante, que además en la comarca de la Ribera del Júcar posee la denominación de origen. Esta variedad se consume en la fase de madurez óptima [23].

El caqui es un fruto que tiene una gran adaptación al clima mediterráneo y se inclina más por la arcilla y los suelos drenados. La cosecha de esta fruta es en el periodo que comprende de septiembre a diciembre. A lo largo del proceso de cultivo se llevan a cabo diferentes métodos de poda entre los cuales están el crecimiento que le da forma al caqui adulto y la fructificación y mantenimiento que evita que las ramas se rompan cuando la fruta llega a tener cierto peso [22].



Figura 12. Caqui variedad rojo brillante persimón.

Existe una serie de inconvenientes respecto a los residuos del caqui que aparecen en el periodo de cosecha. Uno de ellos es que las hojas se degradan muy lentamente y se acumulan en el suelo sin permitir una absorción completa del agua. Otro inconveniente es que el viento puede causar obstrucciones en los canales de riego al depositarse sobre estos y otro es la fragilidad de las ramas. Esta fragilidad provoca que, al alcanzar cierto peso la fruta, se rompan debido a agentes externos como el viento y la lluvia, lo que provoca grandes pérdidas de cosecha cuando el fruto cae sobre el terreno [22].

Los residuos de caqui se componen de agua, compuestos lignocelulósicos como hemicelulosa, celulosa y lignina y extractivos (taninos). Presentan una gran composición y heterogenidad morfológica y es por eso que se elaboran estudios de las propiedades térmicas para analizar su mecanismo de degradación previo a su uso como combustible [22].

El aprovechamiento de las hojas de caqui aumenta su valor económico debido a que son caducas. Se deben estabilizar mediante técnicas de secado ya que es de gran uso para alimentos. La calidad final del producto depende en gran parte de las técnicas que se apliquen en el proceso. Mediante la determinación de la humedad los productos estabilizan los productos deshidratados y disminuyen los costes de transporte y almacenamiento debido a la reducción de peso y volumen.



Figura 13. Hoja de caqui.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales objeto de estudio

Para la realización del estudio se escogieron tres tipos de residuos agrícolas. Estos fueron: la borra de café, las semillas de algodón y las hojas de caqui. La **Figura 14** representa una muestra de cada uno de ellos.

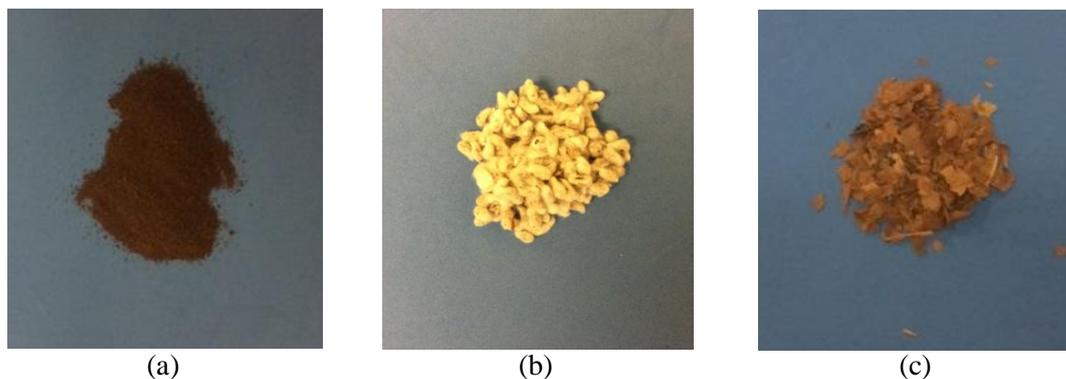


Figura 14. (a) Muestra de borra de café. (b) Muestra de semillas de algodón. (c) Muestra de hojas de caqui.

Tabla 1. Procedencia de los residuos a estudiar.

Borra de café	Semillas de algodón	Hojas de Caqui
Residuo obtenido después del proceso de obtención del café en bares o restaurantes.	Rastrojos obtenidos de un campo de producción de algodón.	Hojas de la variedad rojo brillante con DO de la Ribera (Comunidad Valenciana).

Existe una gran variedad en el tamaño de las partículas de biomasa dependiendo del origen y tipo de residuo. Se pueden presentar en forma de virutas o serrín con un tamaño aproximado de 0,1 mm o en cambio, pueden ser residuos agrícolas o forestales de varios centímetros como son el polvo, la madera, las hojas, etc. Estos últimos se consideran muy irregulares. Las condiciones en las que se presentan los residuos puede ser una limitación en cuanto a las posibles aplicaciones energéticas, por lo que la transformación física como el astillado, el triturado o la peletización son los métodos más adecuados para que se puedan presentar de una forma más regular [10].

En el caso de las semillas de algodón se utilizó una trituradora para que todas las partes de la semilla tuvieran tamaños similares y fuera lo más uniforme posible ya que el proceso para la determinación de humedad, cenizas y volátiles debe actuar en condiciones semejantes sobre todas las partes de la muestra. La **Figura 15** muestra la trituradora utilizada para la transformación de las semillas y las semillas trituradas para su posterior tratamiento.

PubliStarch



(a)



(b)

Figura 15. (a) Trituradora Moulinex. (b) Semillas de algodón trituradas.

3.2. Proximate Analysis

Se basa en la determinación de humedad, cenizas y materia volátil en cada uno de los residuos. Los valores que se obtienen son fundamentales para saber que la humedad y la materia volátil afectan al comportamiento de la combustión y al diseño de la planta [24]. Por un lado, la obtención de valores altos de humedad provoca una disminución del rendimiento de la combustión mientras que por otro, el porcentaje de cenizas afecta a los costes de transporte, manejo y administración del proceso de combustión además de tener influencia en la corrosión y la escoria [24]. Los volátiles dependen de la relación que mantienen con el carbono fijo. Una menor obtención de volátiles provoca una mayor cantidad de carbono fijo y por lo tanto, mayor cantidad de residuo que no puede ser eliminado en los procesos de combustión.

Los *Proximate Analysis* son procesos largos en los que los resultados se ven afectados por condiciones externas como la temperatura del ambiente o la manipulación del propio operador, por lo que existe un margen de error que debe ser considerado.

3.2.1. Determinación del contenido de humedad

Se considera la humedad como una de las propiedades fundamentales para evaluar el aprovechamiento energético de la biomasa. El rango de valores que suele tomar es de un 5% y un 100% en base húmeda. Es muy habitual que la biomasa contenga grandes cantidades de humedad, lo que supone un inconveniente en cuanto a aprovechamiento energético debido al encarecimiento de los costes de manejo y transporte, además de que se produce una disminución del rendimiento de la combustión [10]. Por estos motivos, es importante la determinación de este parámetro para direccionar la aplicación de cada tipo de biomasa.

La determinación del contenido de humedad consiste en el secado en estufa, como la que se muestra en la **Figura 16**, de los biocombustibles sólidos. Es habitual utilizar este método cuando se necesita una mejor precisión en la determinación de humedad. Este análisis se basa en la masa total del ensayo, es decir, en la muestra húmeda.



Figura 16. Estufa Heraeus instruments kelvitron t UT 6060.

En primer lugar, se determinó el contenido de humedad de los tres residuos de acuerdo con la normativa nacional UNE-EN ISO 18134-1/18134-2/18134-3:2015, obteniendo tres muestras de cada uno de ellos para calcular posteriormente una media ponderada. La humedad se obtuvo introduciendo la muestra dentro de una estufa durante un tiempo determinado. Su valor, en porcentaje, se calculó utilizando la **Ecuación 3.1**:

$$H(\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

Donde:

m_1 = peso vaso de precipitados seco de 600 mL.

m_2 = m_1 + 30 g de muestra.

m_3 = m_2 colocada en la estufa a 105 °C durante un tiempo de 60 min.

Pasados los 60 min se removi6 con una cucharilla y se volvi6 a introducir en la estufa durante otros 60 min. Pasados los tiempos predeterminados y cuando aun el recipiente estaba caliente se pes6 con la balanza para evitar errores en la muestra, es decir, cambios en la humedad debido a la naturaleza higrosc6pica de estas. Los materiales utilizados para la determinaci6n del contenido en humedad se muestran en la **Figura 17**.

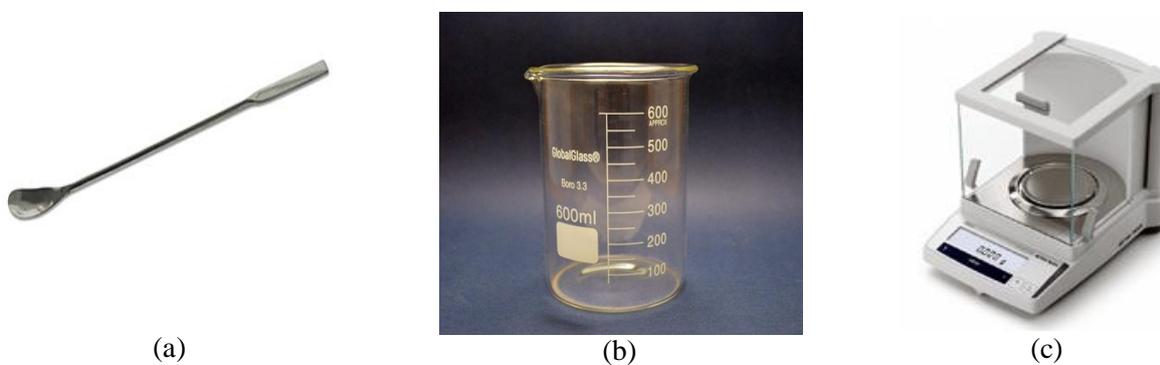


Figura 17. (a) Espátula cuchara. (b) Vaso de precipitados de 600 mL. (c) Balanza Mettler-Toledo PB303-S.

3.2.2. Determinación del contenido en cenizas

La obtención del contenido en cenizas se considera un parámetro de gran importancia para obtener las condiciones necesarias para los suministros de combustibles ya que se trata de un subproducto de la combustión que acaba como ceniza de fondo o volante y debe eliminarse. La ceniza se puede depositar o se puede usar para la producción de otros productos. Su composición química provoca escoriación y corrosión en el equipo donde se produce la combustión.

Una vez se realizaron todas las muestras de humedad, se procedió con la determinación de cenizas de acuerdo con la normativa nacional UNE-EN ISO 18122:2015. Para este proceso, se utilizó la mufla de la **Figura 18** donde se trabajó a temperaturas de entre 250 °C y 550 °C.



Figura 18. Mufla Heraeus instruments Thermo Electro Corporation M 104.

En la mufla se introdujo las muestras del ensayo de humedad dentro de un recipiente de cerámica, crisol, que se muestra en la **Figura 19**. Se utilizó este tipo de material debido a las altas temperaturas a las que se trabaja en la mufla ya que resiste hasta valores de 1000 °C. Además, no contamina la muestra.



Figura 19. Crisol de Alúmina.

El porcentaje de cenizas se calculó utilizando la **Ecuación 3.2**:

$$C(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - H} \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

Donde:

m_1 = crisol vacío.

m_2 = m_1 + 1 g de muestra en el que ya se ha realizado el ensayo de humedad.

m_3 = introducir en la mufla m_2 .

Etapa 1:

Previo a la caracterización de todas las muestras, se introdujo el crisol vacío en la mufla a 550 °C durante 60 min. Al sacarlo, se dejó enfriar, y después de 10 min se metió en un desecador como el de la **Figura 20** hasta que se alcanzó la temperatura ambiente para poder eliminar y limpiar todos los restos de análisis anteriores.



Figura 20. Desecador de vidrio.

Etapa 2:

Se mezcló bien toda la muestra por toda la superficie del crisol y se cubrió todo el fondo ya que de este modo la muestra se quema de manera más uniforme y además, aumenta la superficie de contacto.

Si la muestra es superior a un gramo existe un riesgo ya que la incineración es incompleta en la capa que está en contacto con la superficie.

Etapa 3:

En primer lugar se realizó un calentamiento hasta llegar a 250 °C durante un periodo de entre 30 y 50 min (de 4,5 °C/min a 7,5 °C/min). Este proceso tuvo una duración de 60 min. Cuando llegó a 250 °C, se aumentó la temperatura de la mufla hasta 500 °C durante 30 min. Se mantuvo esta temperatura durante 120 min.

El calor que se produce dentro de la mufla debe ser uniforme y debe alcanzar las temperaturas de referencia en el tiempo que se especifica. Debe existir una velocidad de ventilación óptima para evitar escasez de oxígeno en el proceso de combustión.

Una vez transcurridas las 2 h, se dejó enfriar la muestra y posteriormente, se dejó en el desecador hasta temperatura ambiente para prevenir la absorción de humedad proveniente de la atmósfera. Finalmente, se anotó el peso.

Cabe destacar que los materiales de la **Figura 17a** y **17b** también fueron utilizados en este proceso.

3.2.3. Determinación del contenido en materia volátil

El contenido en materia volátil se determina a través de la pérdida de masa, menos la que se debe a la humedad, cuando el biocombustible sufre un proceso de calentamiento sin estar en contacto con el aire bajo una serie de condiciones. Es necesario controlar la velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo de ensayo para reproducir de forma correcta los resultados ya que son ensayos experimentales y pueden verse afectados por cualquier parámetro. Al igual que en el proceso de determinación de cenizas, se debe controlar la oxidación, por lo que la muestra de biocombustible no debe estar en contacto con el aire mientras está en la mufla. Por tanto, se debe ajustar bien el crisol.

Para este procedimiento se utilizó el mismo equipo y el mismo material que el empleado en la determinación de cenizas.

De acuerdo con la norma UNE-EN ISO 18123:2015 se determinó el contenido de volátiles haciendo uso de la mufla descrita en el apartado 3.2.1 y representada en la **Figura 18**. Para este proceso se trabajó a temperaturas de 900 °C ya que para obtener materia volátil se necesita alcanzar altas temperaturas.

La **Ecuación 3.3** representa el método de cálculo para la obtención de materia volátil.

$$V(\%) = \left(\frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - H \right) \cdot \frac{100}{100 - H} \quad \text{(Ecuación 3.3)}$$

Donde:

m_1 = crisol vacío: previo a la realización del ensayo se introdujo el crisol dentro de la mufla a 900 °C durante 7 min. Se dejó enfriar en el desecador a temperatura ambiente y se anotó el peso cuando el crisol estuvo a temperatura ambiente.

m_2 = m_1 + 1g de muestra.

En este caso se utilizó la muestra de residuo inicial, sobre la cual no se realizó ningún tipo de tratamiento. Se mezcló bien para cubrir todo el fondo del crisol y aumentar la superficie de contacto.

m_3 = se colocó m_2 sobre un malla metálica situada dentro de la mufla a 900 °C durante 7 min. Se dejó enfriar durante 10 min y luego se colocó en el desecador hasta temperatura ambiente. Finalmente, se anotó el peso.

3.2.4. *Determinación del contenido en carbono fijo*

El carbono fijo es la parte no volátil que se encuentra en el crisol cuando se han determinado las materias volátiles. La obtención de la cantidad de carbono fijo no es la resultante del peso del residuo sino que se obtiene mediante la **Ecuación 3.4**:

$$CF = 100 - (\%C + \%V) \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

Donde el CF es el valor resultante de la suma del porcentaje de cenizas y materia volátil restando 100. A esta ecuación no se le añadió el %H ya que éste va incluido en el %C debido a que en la determinación del contenido de cenizas se introdujo la muestra ya tratada en la estufa sin humedad. Además, en la ecuación de la obtención del %V, **Ecuación 3.3**, se elimina la humedad.

3.3. Composición de la biomasa

Según el artículo *Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review* [25], la biomasa es un material lignocelulósico con gran poder energético que está compuesto por celulosa, hemicelulosa y lignina. Gran parte de la biomasa lignocelulósica está compuesta por un 10-25% de lignina, un 20-30% de hemicelulosa y un 40-50% de celulosa.

La celulosa es un componente estructural principal formado por paredes de células vegetales y es responsable de la resistencia mecánica. Es un polímero muy estable formado por glucosa y la unión de cadenas lineales de hasta 12000 residuos. Está compuesto por unidades de (1,4)-D-glucopiranosas unidas por enlaces β -1,4 con un peso molecular de 100. Su fórmula química es $(C_6H_{10}O_5)_n$ y su estructura se representa en la **Figura 21**.

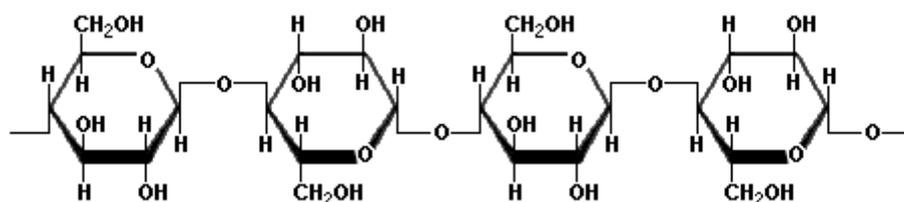


Figura 21. Estructura química de la celulosa.

El 40-50% de moléculas de celulosa que contiene la biomasa vegetal se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno intermoleculares en estado nativo pero tienen gran tendencia a formar enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares que aumentan la rigidez de la celulosa y por consiguiente, la hacen insoluble y resistente para los solventes orgánicos.

La hemicelulosa está formada por polisacáridos como glucosa, manosa, xilosa y arabinosa además de los ácidos metilglucurónicos y galaturónicos. Tiene un peso molecular menor a 30 y su fórmula química es $(C_5H_8O_4)_n$. Se suele representar por xylan e implica de 1 a 4 enlaces de unidades de xilopiranosilo con unidades α - (4 O) - metil-D'glucurono pirano silo unidas a unidades de anhidroxilosa.

El resultado se muestra mediante una cadena de polímeros ramificados como la de la **Figura 22**, compuesta por cinco monómeros de azúcar de carbono, xilosa y en menor medida, seis monómeros de azúcar de carbono como la glucosa. Este compuesto es insoluble en agua a baja temperatura aunque su hidrólisis empieza a una temperatura menor a la de la celulosa, haciéndola soluble a altas temperaturas. Se encuentran en frutas, tallos de las plantas y cáscaras de granos [26].

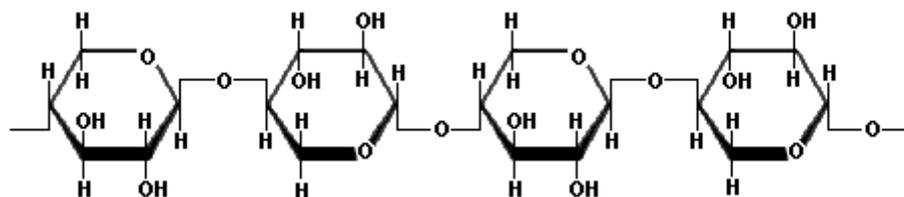


Figura 22. Estructura química de la hemicelulosa.

La lignina está compuesta por tres alcoholes aromáticos: el coniferílico, el sinapílico y el p-coumaryl producidos por un proceso biosintético y forma un sello protector alrededor de la celulosa y la hemicelulosa. Es la fracción más compleja y pequeña de la biomasa lignocelulósica. Su comportamiento como red tridimensional insoluble es fundamental en la resistencia y el desarrollo de la célula ya que afecta al transporte de agua, nutrientes y metabolitos en la célula de la planta. Se comporta como un aglutinante entre las células y crea así, un material compuesto que es resistente al impacto, la compresión y la flexión [25]. En la **Figura 23** se representa los tres alcoholes aromáticos que la componen.

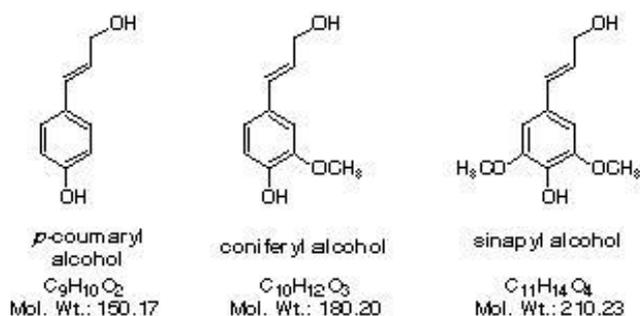


Figura 23. Unidades estructurales de la lignina.

3.4. Análisis elemental

Es una técnica de análisis de muestras que contienen un amplio rango de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólida como líquida en el que se pretende obtener la composición elemental. La obtención de la composición puede ser cualitativa donde se determina qué elementos están presentes o en cambio, puede ser cuantitativa donde se determina qué cantidad de cada elemento está presente en la composición [27].

El análisis elemental se refiere al análisis de C,H,N, y S que determina las fracciones de masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y heteroátomos que son los halógenos y el azufre de una muestra [27].

La composición de la biomasa viene expresada en función de:

$$C + H + O + N + S + A = 100\% \quad \text{(Ecuación 3.5)}$$

Donde:

- C: porcentaje en peso de carbono.
- H: porcentaje en peso de hidrógeno.
- O: porcentaje en peso de oxígeno.
- N: porcentaje en peso de nitrógeno.
- S: porcentaje en peso de azufre.
- A: cenizas en la muestra.

La humedad no se expresa en la **Ecuación 3.5** y por lo tanto, no se introduce en la suma final de la ecuación.

Mediante el Diagrama de Van Krevelen se pueden explicar las relaciones existentes entre el oxígeno/carbono y el hidrógeno/carbono de los combustibles sólidos. El Diagrama de Van Krevelen relaciona el poder calorífico inferior (LHV) con la composición de una muestra definida por estas mismas relaciones. Como se muestra en la **Figura 24**, valores bajos de O/C y H/C aseguran valores de calentamiento altos. Esto se debe a que en los enlaces carbono-oxígeno y carbono-hidrógeno la energía es más baja que en los enlaces carbono-carbono [27].

La biomasa es más reactiva comparada con el carbón, siendo adecuado para la recuperación de energía.

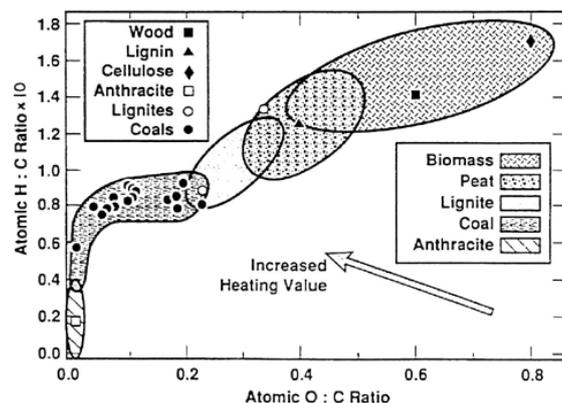


Figura 24. Diagrama de Van Krevelen [28] .

Esta técnica consiste en la oxidación completa de la muestra mediante combustión con oxígeno puro a 1000 °C. Los productos de combustión: CO₂, H₂O y N₂ se transportan por el He, que es el gas portador por un tubo de reducción y posteriormente, se separan en columnas específicas para que se desorban térmicamente. Finalmente, los gases pasan por separado por un detector de conductividad térmica que facilita una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes presentes en la mezcla traducida a contenido porcentual [27].

Para llevar a cabo el análisis elemental de las hojas de caqui se utilizó un Eurovector EuroEA Elemental Analizador como el que se muestra en la **Figura 25**.



Figura 25. Eurovector EuroEA Elemental Analyser.

Para el caso del café y las semillas de algodón se utilizó un Analizador Elemental CE Instruments CHNS1100 que se muestra en la **Figura 26** y que se encuentra en el centro de Espectroscopía Atómica de la Universidad de Valencia.



Figura 26. Analizador Elemental CE Instruments CHNS1100.

3.5. Poder calorífico

Una vez se obtuvo la composición elemental de los tres residuos, se procedió a la obtención del poder calorífico superior e inferior.

HHV (Higher Heating Value o poder calorífico superior): expresa la cantidad de calor liberado por unidad de masa o volumen de combustible que se encuentra inicialmente a 25 °C una vez se ha quemado el combustible y los productos hayan vuelto a su temperatura inicial [27]. La expresión correspondiente al cálculo de los valores de HHV es la siguiente [29]:

$$HHV\left(\frac{MJ}{kg}\right) = 0,3491 \cdot \%C + 1,1783 \cdot \%H + 0,1005 \cdot \%S - 0,1034 \cdot \%O - 0,0151 \cdot \%N - 0,0211 \cdot \%A \quad \text{(Ecuación 3.6)}$$

LHV (Lower Heating Value o poder calorífico inferior): se refiere a la cantidad de calor liberado cuando se produce la combustión completa de un combustible restando el calor de vaporización del agua en el producto de la combustión [13]. La ecuación que define el parámetro LHV es la siguiente:

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad \text{(Ecuación 3.7)}$$

Donde:

H: porcentaje de hidrógeno obtenido en el análisis elemental.

M: porcentaje de humedad obtenido en el análisis aproximado.

h_g : calor latente del vapor (2260 kJ/kg).

3.6. Análisis térmico: termogravimetría (TGA)

Comprende una serie de métodos o técnicas que se basan en el estudio del comportamiento de una muestra cuando ésta es sometida a un proceso programado de temperatura controlada [30]. El uso del análisis térmico evita los posibles errores cometidos en el *Proximate Analysis* y ofrece un estudio rápido, efectivo y preciso de las muestras además de una clara reducción de la cantidad de la muestra [24].

Según el cuaderno guía 2 de *Introducción a los procesos de degradación y de la caracterización mediante Análisis Térmico* [15] el resultado de los métodos de análisis térmico son curvas (termogramas) y describen cual es el comportamiento que tiene la sustancia a analizar en términos de la propiedad física que se mida. Si se estudian estos comportamientos a partir de los cambios que tienen lugar en la propiedad física escogida se puede obtener información sobre los procesos microscópicos que se realizan en la muestra.

Dentro del análisis térmico, existen diferentes técnicas que se utilizan en función de la propiedad física que se requiera medir, ya sea el índice de refracción, el volumen específico, el calor específico, la conductividad térmica o la constante dieléctrica. Una de las técnicas destacadas es la Termogravimetría (TGA).

El análisis termogravimétrico es una técnica que mide la masa de una sustancia en función de la temperatura a partir de un programa controlado de temperatura [30]. Se puede realizar el análisis de dos formas distintas. Dinámicamente con ayuda de un programa de calentamiento en el que la velocidad es constante o en condiciones isotermas, manteniendo la temperatura constante en función del tiempo. Tanto en un caso como en otro se estudia la pérdida de peso o la velocidad a la que pierde peso para cada temperatura o tiempo. Pueden estar relacionadas con la eliminación de volátiles o con un proceso químico. Tanto el peso de la muestra como el control de temperatura son parámetros de gran importancia.

Mediante un termograma y su curva diferencial se representa el resultado del análisis. Un termograma está formado por una curva sigmoideal con uno o varios tramos, dependiendo de la composición de la muestra a estudiar y, la curva diferencial DGT es el resultado de la primera derivada de la curva de TG. El fundamento teórico para la descripción de la curva TG para cualquier tipo de biomasa es el siguiente [13]:

A temperaturas inferiores a 150 °C se puede observar la pérdida de compuestos como el H₂O correspondiente a la eliminación de humedad, los disolventes.

En el segundo tramo, que se correspondería a temperaturas entre 150 y 350 °C se produce la desvolatilización. Se observan dos grandes picos que se corresponden a la descomposición de hemicelulosa y celulosa. Estos compuestos pueden estar representados en un único pico o en un pico principal que se asocia a la celulosa y un hombro que se encuentra a una temperatura ligeramente inferior y se asocia a la hemicelulosa.

Por último, a temperaturas superiores a 400 °C se produce la desvolatilización de la lignina y la combustión del carbón. A temperaturas muy altas se observa una larga cola que se asocia a la volatilización de la lignina aunque esta se descompone durante todo el proceso de calentamiento a baja velocidad. También, a temperaturas altas el carbón restante empieza el proceso de combustión, aumentando la producción de CO₂.

A modo de ejemplo, se representa en **la Figura 27** las curvas TG con sus respectivas DTG para cada uno de los componentes de la materia lignocelulósica. Las curvas TG representan la pérdida de masa en función de la temperatura mientras que su derivada (DTG) muestra la velocidad de descomposición frente a la temperatura, donde las pendientes del termograma corresponden a la presencia de picos en la curva diferencial [27].

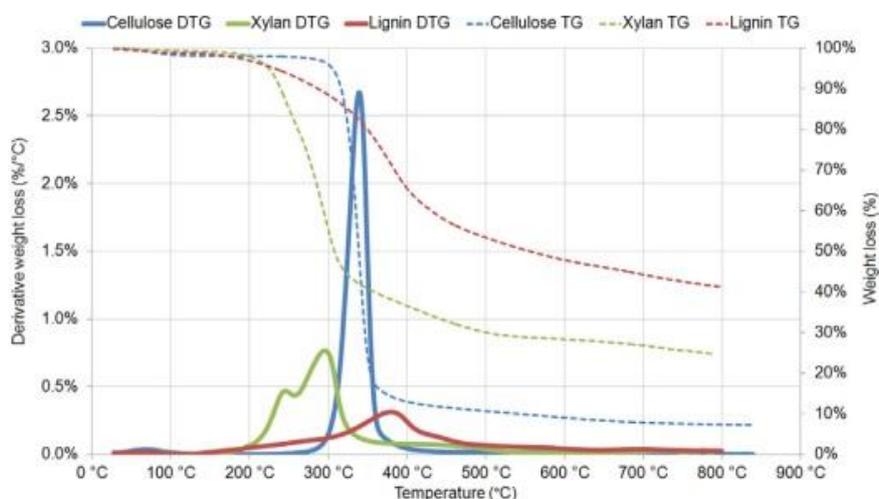


Figura 27. Curvas TG y sus respectivas DTG de la hemicelulosa (Xylan), celulosa y lignina [31].

El análisis termogravimétrico permite obtener la descomposición térmica del cualquier material, así como la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación además de los aditivos y cargas en formulaciones de alta dificultad [15].

Con el análisis de las curvas TG y DTG se pueden extraer una serie de parámetros que resultan relevantes para el estudio del material. Los parámetros que se pueden obtener son los siguientes [27]:

- T_0 : indica la temperatura de inicio del proceso de descomposición del material.
- T_p : término que corresponde al pico de la curva DTG.
- T_f : indica la temperatura final del proceso.
- Δm : pérdida de masa durante el proceso de descomposición.
- Residuo: muestra que queda al finalizar el proceso.

Mediante la termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e de la **Figura 28** se realizó el proceso de calentamiento.



Figura 28. Termobalanza Mettler-Toledo TGA/SDTA 851^e.

El proceso de degradación térmica depende del tipo de atmósfera que se utilice. Si se realiza en presencia de oxígeno, la degradación será termo-oxidativa. En el caso de ser una atmósfera inerte en presencia de argón se produce una descomposición termo-química o pirólisis de materiales orgánicos e inorgánicos.

La pirólisis se define como un proceso físico-químico donde se produce una descomposición térmica de una materia prima, en este caso compuestos orgánicos de biomasa. Esta descomposición se realiza en ausencia de oxígeno y a altas temperaturas formando los siguientes subproductos: residuo sólido rico en carbono (cenizas) o carbón (provenientes de la materia no volatilizada), una fracción volátil que contiene gases y vapores orgánicos que se condensan y originan el bio-aceite. La pirólisis de la biomasa es un proceso de alta complejidad que está constituido por reacciones independientes resultantes de la degradación de las estructuras naturales que constituyen la materia prima a estudiar [17].

Para el uso de residuos agrícolas como biocombustibles en calderas, la atmósfera recomendable para realizar el análisis de TGA es la que se realiza en presencia de oxígeno. No obstante, también se realizó el estudio en presencia de argón para determinar, a través de los parámetros obtenidos, cuál es el residuo más adecuado para un proceso de pirólisis.

Tanto el estudio en el que se utiliza una atmósfera oxidante como el que se utiliza una atmósfera inerte se basó en un proceso de calentamiento desde 25 °C hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de gas O₂ o Ar de 50 mL.

El método para realizar el ensayo consistió en tomar pequeños fragmentos de la muestra, pesados en la balanza que se muestra en la **Figura 29**, de entre 4 y 6 mg como máximo para el caso de los crisoles de 70 µL. Los fragmentos se colocaron en los crisoles de alúmina que se muestran en la **Figura 30**.



Figura 29. Balanza Mettler-Toledo XS105 Dualrange.



(a)



(b)

Figura 30. (a) Crisol de alúmina de 70 µL. (b) Crisol de alúmina de 900 µL [32].

En el caso de las semillas de algodón se realizó el análisis con crisoles de 900 µL debido al tamaño de las semillas mientras que para el análisis de la borra de café y las hojas de caqui se utilizaron crisoles de 70 µL. Estos crisoles contienen una tapa con un pequeño agujero en el centro que facilita la salida de los gases que se producen. Para poder obtener un margen de error menor, se realizaron dos ensayos para cada uno de los residuos y se calculó el promedio entre los dos valores obtenidos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados contenido de humedad

A continuación se muestran los resultados del contenido de humedad para los tres residuos agrícolas estudiados. De cada uno de ellos se realizaron tres pruebas bajo las mismas condiciones. Además, se calculó el valor de la desviación entre las tres muestras de cada residuo ya que debido a las condiciones externas, ya sea la temperatura exterior o la humedad de la atmósfera, existe un margen de error entre cada una de ellas.

Tabla 2. Resultados de la determinación del contenido de humedad para borra de café.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	193,40	193,41	193,39
m2 (g)	223,40	223,41	223,39
m3 (g)	220,45	220,43	220,42
H (%)	9,82	9,92	9,89

Tabla 3. Resultados de la determinación del contenido de humedad para las semillas de algodón.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	193,40	193,39	193,39
m2 (g)	223,42	223,32	223,33
m3 (g)	221,14	220,98	221,05
H (%)	7,58	7,81	7,60

Tabla 4. Resultados de la determinación del contenido de humedad para las hojas de caqui.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	193,48	193,43	193,42
m2(g)	223,54	223,45	223,50
m3 (g)	220,73	220,68	220,70
H (%)	9,34	9,23	9,29

Las desviaciones obtenidas de los resultados de la determinación del contenido de humedad para los tres residuos se muestran en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Valores de desviación del porcentaje de humedad de los residuos estudiados.

Residuo	Desviación %H
Borra de café	0,05
Semillas de algodón	0,12
Hojas de caqui	0,06

Una vez obtenidos los resultados, se calculó el valor promedio para cada uno de los residuos como se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Valores promedio de %H para cada uno de los residuos.

Residuo	Promedio %H
Borra de café	9,88
Semillas de algodón	7,67
Hojas de caqui	9,29

La humedad es un factor que afecta a la combustión de modo que disminuye su rendimiento. Aunque el material a estudiar no contenga porcentajes elevados es fundamental su eliminación para que el rendimiento sea lo más alto posible.

Los resultados que se obtuvieron para los distintos residuos no presentaron altos porcentajes de humedad. Se observó que la borra de café fue el que más porcentaje de humedad contenía, seguido de las hojas de caqui y las semillas de algodón. Tanto en la borra de café como en las hojas de caqui se obtuvieron resultados muy similares, siendo las semillas de algodón el residuo que menor cantidad de humedad contenía.

La **Figura 31** muestra un ejemplo de las muestras que se obtuvieron al realizar el tratamiento de eliminación de humedad.

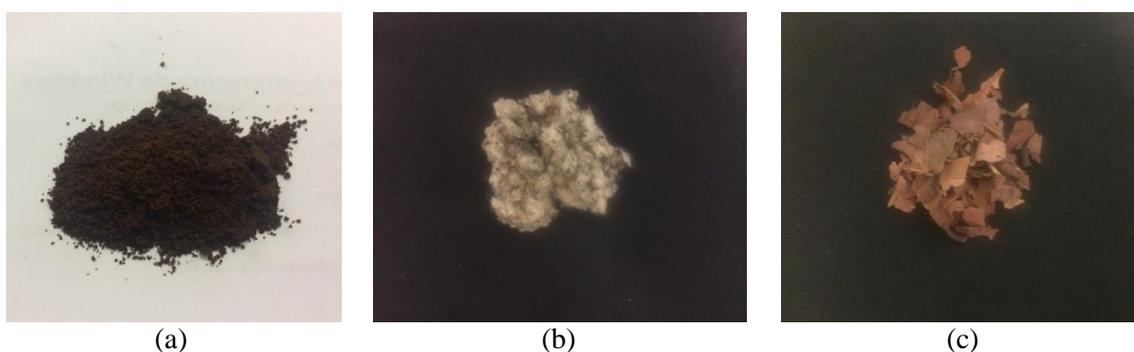


Figura 31. (a) Muestra de borra de café después del tratamiento de eliminación de humedad. (b) Muestra de semillas de algodón después del tratamiento de eliminación de humedad. (c) Muestra de hojas de caqui después del tratamiento de eliminación de humedad.

4.2. Resultados contenido en cenizas

A continuación, se muestran los resultados del contenido en cenizas para los tres residuos agrícolas estudiados. De cada uno de ellos se realizaron tres pruebas bajo las mismas condiciones. Al igual que en el apartado anterior, también se calculó la desviación de los resultados.

Tabla 7. Resultados de la determinación del contenido en cenizas para borra de café.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	189,87	189,87	190,05
m2 (g)	190,87	190,91	191,05
m3 (g)	189,88	189,89	190,07
C (%)	1,88	1,38	1,44

Tabla 8. Resultados de la determinación del contenido en cenizas para las semillas de algodón.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	189,88	189,87	189,87
m2 (g)	190,94	190,87	190,91
m3 (g)	189,92	189,91	189,91
C (%)	3,77	4,00	3,74

Tabla 9. Resultados de la determinación del contenido en cenizas para las hojas de caqui.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	189,87	189,87	189,87
m2 (g)	190,87	190,88	190,88
m3 (g)	190,01	190,00	190,01
C (%)	15,30	14,36	14,62

La **Tabla 10** muestra los valores de desviación calculados para los tres residuos.

Tabla 10. Valores de desviación del porcentaje de cenizas de los residuos estudiados.

Residuo	Desviación %C
Borra de café	0,27
Semillas de algodón	0,13
Hojas de caqui	0,48

Los valores promedio para los residuos estudiados fueron los siguientes:

Tabla 11. Valores promedio de %C para cada uno de los residuos.

Residuo	Promedio %C
Borra de café	1,57
Semillas de algodón	3,84
Hojas de caqui	14,76

Con la obtención de los valores promedio del porcentaje de cenizas se observó la diferencia entre los residuos estudiados en cuanto a este parámetro. La borra de café presentó valores bajos de ceniza, lo que se considera positivo ya que las cenizas deben eliminarse debido a la corrosión que pueden provocar en los equipos de combustión. En cambio, las semillas de algodón y las hojas de caqui presentaron valores significativamente más altos, especialmente las hojas de caqui, con un valor mucho más alto que el resto. Esto puede deberse a que tanto las semillas como las hojas son residuos heterogéneos que al ser tratados a alta temperatura contienen más cenizas que los residuos homogéneos como el café.

Las **Figuras 32, 33 y 34** representan tres muestras de cenizas obtenidas en la mufla pertenecientes a cada uno de los residuos.



Figura 32. Muestra de cenizas de café.



Figura 33. Muestra de cenizas de algodón.



Figura 34. Muestra de cenizas de hojas de caqui.

4.3. Resultados contenido en materia volátil

Para la determinación del contenido en volátiles se obtuvieron los resultados que se muestran en las **Tablas 12, 13 y 14**. También se calculó los valores de desviación como en los apartados anteriores.

Tabla 12. Resultados de la determinación del contenido en materia volátil para la borra de café.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	207,73	207,73	207,73
m2 (g)	208,73	208,73	208,73
m3 (g)	207,75	207,81	207,76
V (%)	97,23	90,60	96,23

Tabla 13. Resultados de la determinación del contenido en materia volátil para las semillas de algodón.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	207,73	207,73	207,73
m2 (g)	208,83	208,77	208,73
m3 (g)	207,80	207,81	207,82
V (%)	92,51	91,15	90,64

Tabla 14. Resultados de la determinación del contenido en materia volátil para las hojas de caqui.

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
m1 (g)	207,73	207,73	207,73
m2 (g)	208,75	208,73	208,74
m3 (g)	207,95	207,93	207,91
V (%)	75,87	77,20	80,60

Tabla 15. Valores de desviación del porcentaje de volátiles de los residuos estudiados.

Residuo	Desviación V (%)
Borra de café	3,89
Semillas de algodón	0,97
Hojas de caqui	2,80

Los valores promedio pertenecientes al porcentaje de volátiles fueron los siguientes:

Tabla 16. Valores promedio de %V para cada uno de los residuos.

Residuo	Promedio %V
Borra de café	94,68
Semillas de algodón	91,44
Hojas de caqui	77,89

El porcentaje en volátiles representa la cantidad de gas que se elimina al realizar un proceso de calentamiento. Una cantidad mayor de volátiles indica que la materia no volátil será menor, mejorando así el proceso de combustión. Se observó que se obtuvo el mayor porcentaje en volátiles en la borra de café, seguido de las semillas de algodón y por último las hojas de caqui que presenta un valor bastante menor al resto.

En las **Figuras 35, 36 y 37** se observan tres muestras, correspondientes a cada uno de los residuos donde se ha realizado el tratamiento de determinación de volátiles y se observa en cada una de ellas la parte no volátil de la muestra (carbono fijo).



Figura 35. Muestra de materia no volátil de borra de café.



Figura 36. Muestra de materia no volátil de semillas de algodón.



Figura 37. Muestra de materia no volátil de hojas de caqui.

4.4. Resultados contenido en carbono fijo

Por último se obtuvo la cantidad de carbono fijo mediante el uso de la **Ecuación 3.4**. Para ello se restó a la muestra inicial el contenido en cenizas y el contenido en volátiles.

Borra de café:

$$CF = 100 - (1,57 + 94,68) = 3,75\%$$

Semillas de algodón:

$$CF = 100 - (3,84 + 91,44) = 4,72\%$$

Hojas de caqui:

$$CF = 100 - (14,76 + 77,89) = 7,35\%$$

Se observó que el residuo con menor cantidad de carbono fijo era el de la borra de café. Esto nos indicó que de los tres residuos estudiados este era el más adecuado para una caldera ya que el objetivo es que la cantidad de residuo sólido resultante sea el mínimo posible para evitar su tratamiento y no ensuciar la caldera. Aunque el porcentaje de carbono fijo para las semillas de algodón fue mayor, también mostró condiciones óptimas en este aspecto para su uso como combustible ya que su valor no se diferenció tanto del obtenido para el café.

Sin embargo, los resultados de las hojas de caqui mostraron valores significativamente más altos de carbono fijo. Esto nos indica que este residuo no sería óptimo para un proceso de combustión ya que la cantidad de residuo sólido proveniente de la materia no volatilizada es mayor.

4.5. Resultados composición química elemental

Una vez se obtuvieron los resultados del *Proximate Analysis* se calculó la composición elemental para cada uno de los residuos del presente trabajo.

La obtención del porcentaje de oxígeno en cada una de las tablas se calculó una vez obtenidos todos los porcentajes del resto de componentes. La expresión utilizada para el cálculo del porcentaje en oxígeno se muestra en la **Ecuación 4.1**.

$$O = 100 - C - H - N - S - A \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

Se repitió el método en dos ocasiones y posteriormente se obtuvo un valor promedio para cada uno de los componentes. Las **Tablas 17, 18 y 19** muestran los resultados obtenidos.

Tabla 17. Resultados de la composición de borra de café.

Residuo	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Borra de café	49,20 (±0,049)	6,70 (±0,290)	41,21 (±0,424)	2,80 (±0,085)

Tabla 18. Resultados de la composición de las semillas de algodón.

Residuo	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Semillas de algodón	44,10 (±0,127)	7,42 (±0,247)	42,01 (±0,382)	6,41 (±0,007)

Tabla 19. Resultados de la composición de hojas de caqui [27].

Residuo	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Hojas de Caqui	38,10 (±2,6)	4,80 (±0,5)	56,20 (±3,3)	0,80 (±0,2)	0,10 (±0,06)

Como se puede observar en la **Tabla 17** y la **Tabla 18**, el contenido de azufre fue inexistente. Además, en la **Tabla 19** se observa que su contenido fue prácticamente 0. Estos resultados demuestran que el uso de biomasa como productor de energía posee una ventaja ambiental respecto al uso del carbón ya que estos últimos generan grandes cantidades de azufre en sus productos de combustión.

4.6. Resultados poder calorífico

Una vez obtenida la composición, se pudo calcular el poder calorífico superior (HHV). Con este parámetro se expresó la capacidad calorífica de los residuos. La expresión que se utiliza para el cálculo se muestra en la **Ecuación 3.6**.

El valor de %A se refiere al porcentaje en cenizas, cálculo que se realizó en el apartado correspondiente a la determinación del contenido en cenizas. Los valores que se obtuvieron para cada uno de los residuos son los que se muestran en la **Tabla 20**.

HHV borra de café:

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3491 \cdot 49,2 + 1,1783 \cdot 6,7 - 0,1034 \cdot 41,3 - 0,0151 \cdot 2,8 - 0,0211 \cdot 1,57 = 20,72 \text{ MJ/kg}$$

HHV semillas de algodón:

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3491 \cdot 44,1 + 1,1783 \cdot 7,42 - 0,1034 \cdot 42,01 - 0,0151 \cdot 6,41 - 0,0211 \cdot 3,84 = 19,62 \text{ MJ/kg}$$

HHV hojas de caqui:

$$HHV \left(\frac{MJ}{kg} \right) = 0,3491 \cdot 38,1 + 1,1783 \cdot 4,8 + 0,1005 \cdot 0,1 - 0,1034 \cdot 56,2 - 0,0151 \cdot 0,8 - 0,0211 \cdot 14,76 = 12,83 \text{ MJ/kg}$$

Además, también se calculó el LHV para cada uno de los residuos haciendo uso de la **Ecuación 3.7**.

La variable H es la referida al porcentaje en peso de hidrógeno obtenido en el promedio de los resultados de composición química de las **Tablas 17, 18 y 19**. Y, la variable M es el porcentaje de humedad obtenido en los *Proximate Analysis*. Como se realizaron tres muestras para cada residuo, se calculó un valor promedio de %M en los tres casos. Estos porcentajes se muestran en la **Tabla 6**.

LHV borra de café:

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) = 20,72 - 2,26 \left(\frac{9 \cdot 6,7}{100} + \frac{9,88}{100} \right) = 19,13 \text{ MJ/kg}$$

LHV semillas de algodón:

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) = 19,62 - 2,26 \left(\frac{9 \cdot 7,42}{100} + \frac{7,67}{100} \right) = 17,94 \text{ MJ/kg}$$

LHV hojas de caqui:

$$LHV = HHV - h_g \left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) = 12,83 - 2,26 \left(\frac{9 \cdot 4,8}{100} + \frac{9,29}{100} \right) = 11,64 \text{ MJ/kg}$$

La **Tabla 20** recoge los resultados que se obtuvieron de HHV y LHV para cada uno de los residuos.

Tabla 20. Poder calorífico de los residuos.

Residuo	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
Borra de café	20,72	19,13
Semillas de algodón	19,62	17,94
Hojas de caqui	12,83	11,64

Se observó que la borra de café contiene un poder calorífico mayor que el resto de residuos, siendo las hojas de caqui las de menor valor. Cabe destacar que la diferencia entre los valores de HHV y de LHV no fue muy considerable, por lo que la eliminación del calor de vaporización no influyó en gran medida sobre los resultados.

Los pellets de madera ofrecen un poder calorífico de unos 20 MJ/kg [33]. Este tipo de biomasa es muy utilizada como biocombustible en la producción de energía. Si se compara este valor con los obtenidos en la **Tabla 20**, podemos observar que tanto la borra de café como las semillas de algodón poseen valores idénticos, siendo los dos óptimos para producir cantidades considerables de energía.

4.7. Resultados análisis termogravimétrico

Mediante el estudio termogravimétrico se estudió la descomposición termo-oxidativa y la degradación térmica de los distintos residuos. Se midió la pérdida de masa de cada uno de ellos mientras estaba sometida a un programa controlado de temperatura en atmósfera oxidante e inerte. Se realizó el estudio con un programa dinámico y un rango de temperatura de 25 °C hasta 800 °C a una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 50 mL.

A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en el proceso de degradación. Se obtuvo, para cada uno de los residuos, los termogramas y sus respectivas derivadas. Este proceso se realizó tanto en atmósfera inerte como oxidativa en los tres residuos. Se caracterizaron las curvas a través de los parámetros obtenidos como la temperatura de onset (T_0), pico (T_p) y las pérdidas de masa en cada uno de los tramos, como se representa en la **Tabla 21** y **22**.

Tabla 21. Temperaturas características (T_0 , T_p) en presencia de O_2 y Ar para los residuos estudiados.

Residuo	Atm.	T_0 (°C)	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)	T_{p3} (°C)	T_{p4} (°C)	T_{p5} (°C)	T_{p6} (°C)
Borra de café	O_2	25,00	81,80	294,00	424,90	513,00	-	-
	Ar	25,00	80,40	301,80	386,40	-	-	-
Semillas de algodón	O_2	25,00	155,80	257,70	330,70	375,60	682,20	-
	Ar	25,00	153,50	258,10	342,30	401,10	-	-
Hojas de Caqui	O_2	25,00	72,40	177,10	304,40	474,10	694,50	-
	Ar	25,00	92,00	190,30	268,50	342,90	494,10	725,30

Tabla 22. Pérdida de masa obtenida en cada proceso de descomposición en presencia de O_2 y Ar para los residuos estudiados.

Residuo	Atm.	% Δm_1	% Δm_2	% Δm_3	% Δm_4	% Δm_5	% Δm_6	% Residuo
Borra de café	O_2	6,60	54,80	21,80	14,80	-	-	2,00
	Ar	8,10	44,20	13,80	13,90	-	-	20,00
Semillas de algodón	O_2	9,50	15,40	24,30	22,40	23,60	-	4,80
	Ar	6,90	14,30	28,30	27,60	-	-	22,90
Hojas de Caqui	O_2	6,70	2,80	53,40	27,50	2,80	-	6,70
	Ar	6,30	4,40	12,70	26,80	10,30	9,40	30,20

En primer lugar se realizó, mediante las curvas TG y DTG, una comparativa entre los tres residuos en presencia de O_2 y de Ar. Con esta comparativa se pudo observar cual era el residuo óptimo para cada uno de los casos, dependiendo de las condiciones requeridas en cada una de las atmósferas. La elección de los residuos adecuados se argumentó a través de las **Tablas 21** y **22** que representan los distintos parámetros obtenidos.

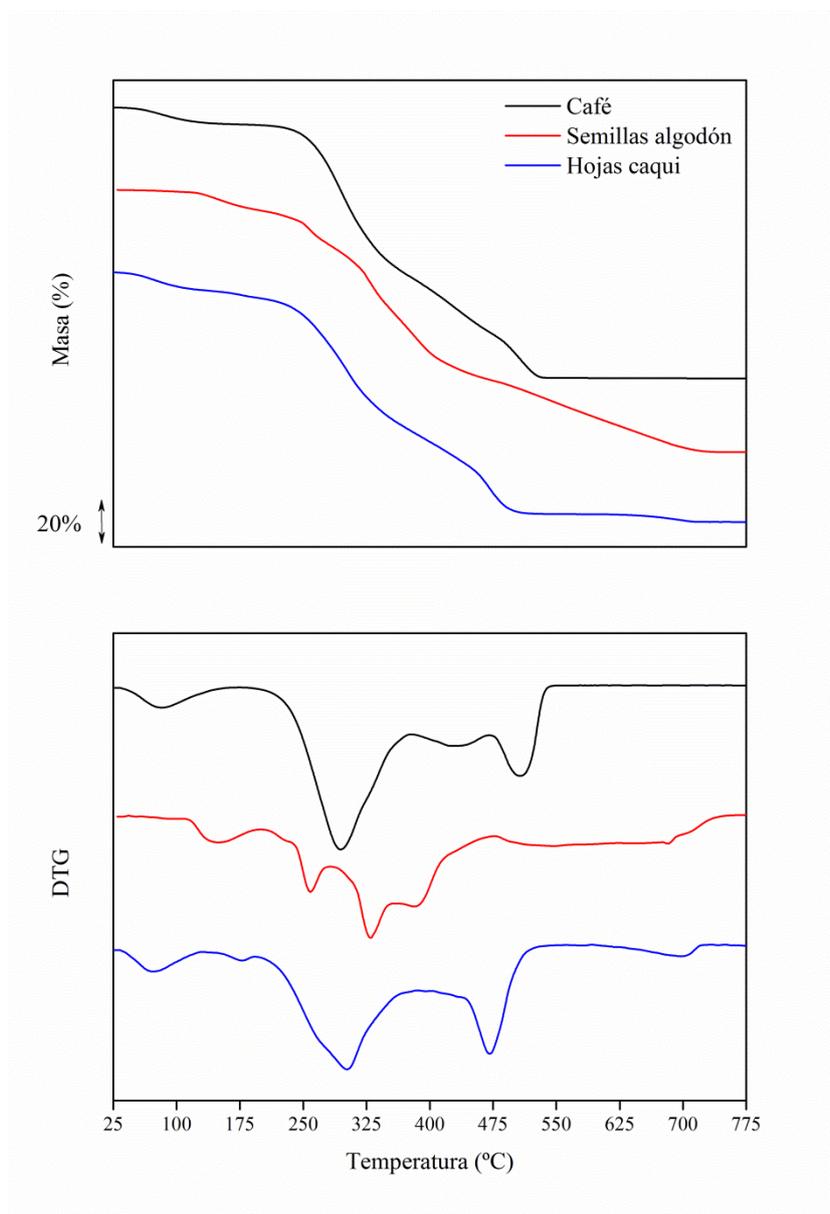


Figura 38. Curvas termogravimétricas y sus derivadas para café, semillas de algodón y hojas de caqui en presencia de O_2 .

En general, los procesos de degradación correctos para materiales que se deben quemar en calderas son aquellos que se degradan en presencia de O_2 . Esto se debe a que el porcentaje de residuo resultante en estas condiciones suele ser pequeño ya que el proceso de combustión es mucho mayor, lo que resulta de gran interés para minimizar el ensuciamiento de la caldera.

Como se puede observar en la **Tabla 22**, los tres residuos presentan porcentajes distintos de residuo final. Se obtuvo un residuo final mucho menor para el caso del café respecto a las semillas de algodón y las hojas de caqui, por lo que en líneas generales se puede decir que el residuo óptimo para la combustión en calderas fue el del café.

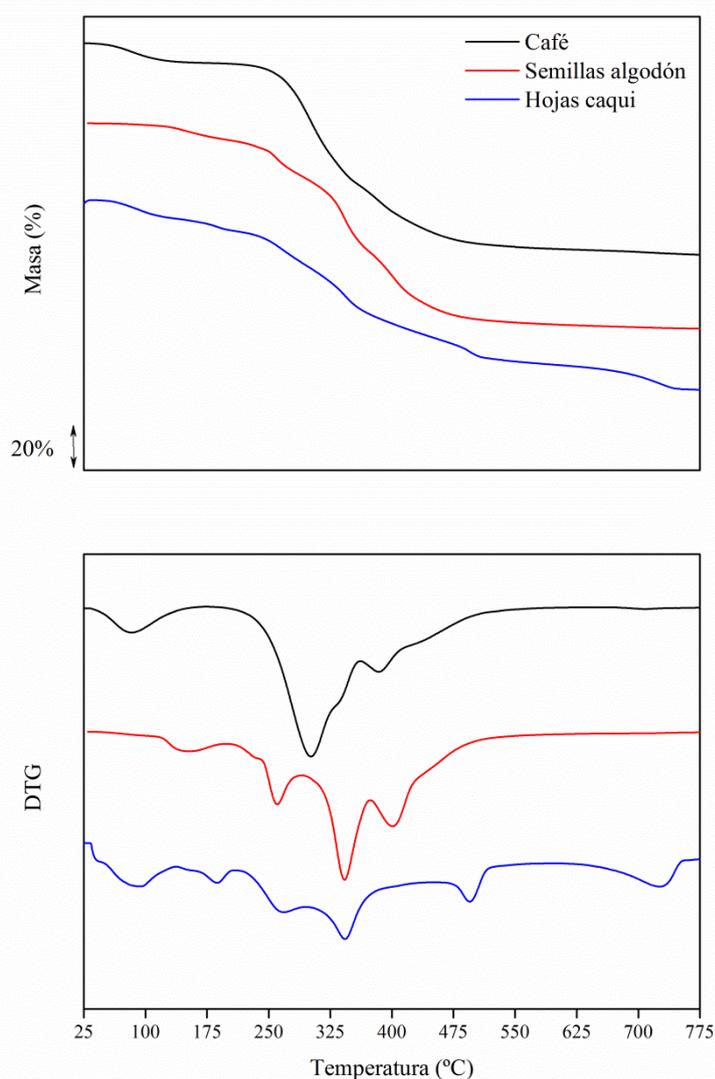


Figura 39. Curvas termogravimétricas y sus derivadas para café, semillas de algodón y hojas de caqui en presencia de Ar.

El uso de atmósferas inertes en el análisis termogravimétrico permite que el material no sufra una descomposición termo-oxidativa sino que sufra una degradación térmica y por lo tanto la cantidad de residuos sea mayor al no trabajar en una atmósfera reactiva. Con este tipo de atmósferas se pueden simular procesos termoquímicos de pirólisis.

En un proceso de pirólisis se forman subproductos como cenizas, carbón y una fracción volátil con gases y vapores orgánicos que se corresponde al bio-aceite. En este caso, la cantidad de residuo sólido final restante obtenido al final del proceso no resulta determinante para saber cuál es el residuo adecuado para un proceso pirolítico ya que el producto principal que determina la idoneidad de un material en este proceso es el bio-aceite y éste se encuentra en fase gas en primera instancia para después condensarse, por lo que no se contabiliza en el porcentaje de residuos sólidos finales. No obstante, los resultados determinaron que para el caso de estudio se obtuvo un elevado porcentaje de residuo sólido restante de hojas de caqui con respecto al café y las semillas de algodón, que presentaron semejantes resultados. Esto fue debido a que las hojas de caqui contenían mayor cantidad de cenizas y carbono fijo respecto al resto de residuos al finalizar el proceso.

Una vez se analizaron los tres residuos de forma general para las dos atmósferas, se realizó un análisis más exhaustivo, como el que se muestra en la **Figura 40**. Se representó, para cada uno de los residuos y de forma independiente, los termogramas y las derivadas correspondientes a cada tipo de atmósfera. Con este análisis se estudió la composición química de los residuos, a partir de la cual se obtuvieron las cantidades correspondientes de celulosa, hemicelulosa y lignina.

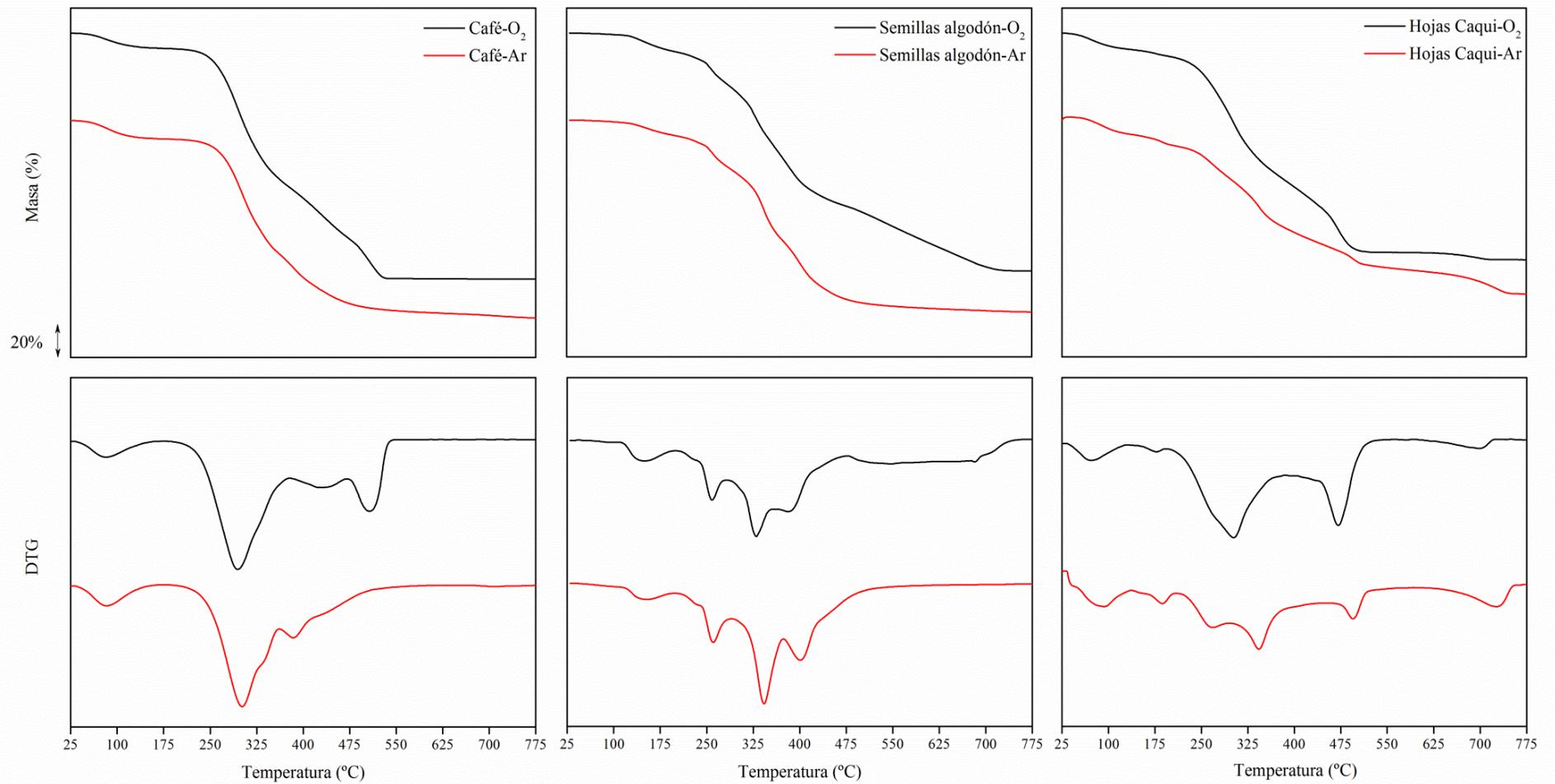


Figura 40. Curvas termogravimétricas y sus derivadas para café, semillas de algodón y hojas de caqui respectivamente, en función del tipo de atmósfera.

Se observó que los tres residuos mostraron un comportamiento aparente en múltiples etapas durante todo el proceso, donde la principal etapa de descomposición o degradación se debió a la degradación de la fracción lignocelulósica de la biomasa.

En el caso de la borra de café con atmósfera oxidante se observó que el primer pico se obtuvo a una temperatura aproximada de 82 °C correspondiente a la pérdida de compuestos volátiles. En el segundo y tercer pico, que se encuentran a unos 294 °C y a 495 °C se observó la pérdida de hemicelulosa y celulosa respectivamente. A una temperatura de 513 °C se observó la desvolatilización de la lignina aunque este compuesto suele descomponerse durante todo el proceso de calentamiento a baja velocidad. En el caso del café con atmósfera inerte se observó que la pérdida de volátiles se produjo sobre los 80 °C y con una pérdida de masa ligeramente superior al caso de la atmósfera oxidante. A unos 302 °C se produjo la descomposición de la celulosa y hemicelulosa aunque en este caso se representó por un pico, correspondiente a la hemicelulosa y un hombro que se corresponde a la celulosa. Aunque la lignina suele empezar su proceso de descomposición a partir de los 400 °C, en este caso se observó el pico correspondiente a su pérdida a temperaturas ligeramente inferiores (386 °C). A temperaturas muy altas, se observó la descomposición de las cenizas mediante un proceso progresivo de disminución de la masa. El porcentaje final de residuos sólidos que se obtuvo fue del 2% para la atmósfera reactiva y del 20% para la atmósfera inerte.

En cuanto a las semillas de algodón, se observó que tanto para una atmósfera oxidante como para una atmósfera inerte la pérdida debida a los compuestos volátiles, disolventes orgánicos y gases de bajo peso molecular se produjo a temperaturas superiores a la pérdida de volátiles para el café, situándose en los dos casos sobre los 156 °C. Los tres picos siguientes se asociaron a la pérdida de hemicelulosa, celulosa y lignina, zona donde se produjo la mayor pérdida de masa y que están situados a temperaturas de entre 250 y 400 °C. A partir de 475 °C, y para el caso con atmósfera inerte, el material finalizó su proceso de degradación térmica. En cambio, para el caso con atmósfera oxidante, el residuo siguió descomponiéndose más lentamente debido a que los componentes orgánicos eran más pesados y la lignina seguía descomponiéndose. El porcentaje de residuos restante fue del 4,8% para el caso de la atmósfera oxidativa y del 22,9% para la atmósfera inerte, valores superiores a los que se obtuvieron en la borra de café.

Mediante el comportamiento de descomposición y degradación térmica de las hojas de caqui, se observó la eliminación de los componentes volátiles sobre los 72 °C para la atmósfera oxidante y sobre los 92 °C para el caso de la atmósfera inerte. Previo a la descomposición lignocelulósica se observó un pequeño pico sobre los 177 y 190 °C respectivamente, que se asignó a la degradación de los taninos presentes en las frutas no maduras. El pico que se encuentra sobre los 304 °C con un pequeño hombro a la izquierda es el correspondiente a la pérdida de masa de la hemicelulosa y la celulosa.

Sin embargo, para la atmósfera inerte se mostraron dos picos distintos sobre 268 y 343 °C. El amplio rango de temperaturas de descomposición de la lignina resulta en valores altos de rendimiento de carbón que se consumen a temperaturas altas, sobre 474 °C en la atmósfera reactiva y 494 °C en la atmósfera inerte. Por encima de 700°C se observó, en los dos casos, una pequeña pérdida de peso que se relacionó con la combustión de ciertos residuos sólidos a altas temperaturas. Finalmente, como se muestra en la **Tabla 22**, el residuo sólido que se obtuvo en los dos casos fue del 6,7% y del 30,2%.

El porcentaje de pérdida de peso asociada a la materia lignocelulósica en cada residuo y por lo tanto, la cantidad de fracción lignocelulósica que contiene cada uno de ellos se mostró en la **Tabla 23**.

Tabla 23. Porcentaje de materia lignocelulósica para los tres residuos en presencia de O₂ y Ar.

Residuo	Atm.	%Hemicelulosa	%Celulosa	%Lignina	%Materia lignocelulósica
Borra de café	O ₂	54,80	21,80	14,80	91,40
	Ar	44,20		13,80	58,00
Semillas de algodón	O ₂	15,40	24,30	22,40	62,10
	Ar	14,30	28,30	27,60	69,90
Hojas de Caqui	O ₂	53,40		27,50	80,90
	Ar	12,70	26,80	10,30	49,80

La cantidad de cada uno de los componentes de la materia lignocelulósica está estrechamente relacionada con la idoneidad de un tipo de biomasa para su uso en tecnologías de conversión de energía. Dependiendo de la proporción de cada uno de los componentes, la biomasa presenta una serie de propiedades.

Se observó que la borra de café en presencia de O₂ presentó mayor porcentaje de pérdida de masa en hemicelulosa y celulosa que la analizada en presencia de Ar, lo que facilita la degradación de la biomasa ya que proporciona fibras más débilmente ligadas y el porcentaje de descomposición es mayor. En el caso de las semillas de algodón, los porcentajes de pérdida de masa en hemicelulosa y celulosa no variaron prácticamente. Una situación similar mostraron los resultados de lignina, los cuales no tuvieron diferencias significativas entre las dos atmósferas. En este caso, el motivo por el que la descomposición fue mayor para el caso de la atmósfera oxidante fue la pérdida de masa debido a otros componentes orgánicos más pesados. Al igual que la borra de café, el porcentaje de pérdida de masa en hemicelulosa y celulosa para las hojas de caqui en presencia de O₂ fue significativamente superior al analizado en atmósfera inerte, lo que facilitó la degradación de la biomasa.

4.8. Análisis comparativo de los parámetros que caracterizan cada uno de los residuos estudiados.

A continuación, a modo de resumen, se representaron, mediante diagramas de barras, los distintos resultados obtenidos de los parámetros objeto de estudio para los tres residuos.

En primer lugar, se representaron los resultados obtenidos en el *Proximate Analysis* en el cual se obtuvo el porcentaje de humedad (H), el contenido en cenizas (C), la materia volátil (V) y el contenido en carbono fijo (CF).

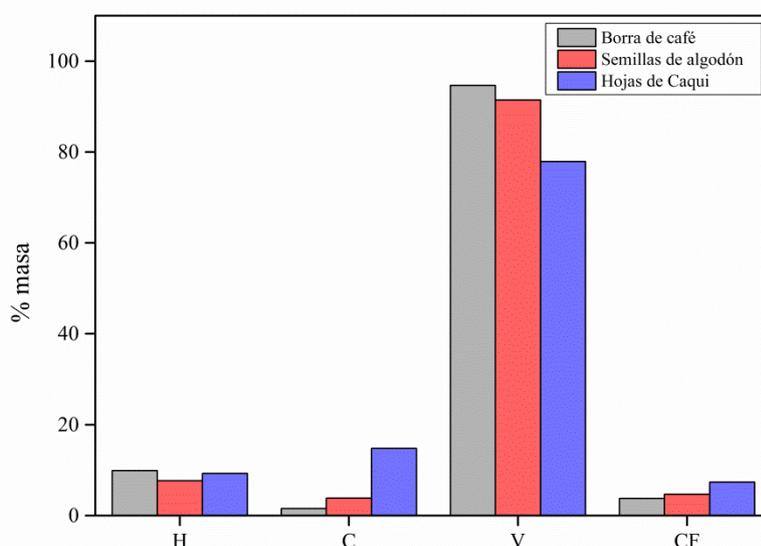


Figura 41. Representación gráfica de los parámetros obtenidos en el *Proximate Analysis* para la borra de café, las semillas de algodón y las hojas de caqui.

Como se puede observar en la **Figura 41**, ninguno de los residuos presentó grandes cantidades de humedad, siendo todas ellas inferiores al 10% en masa. En lo que respecta al contenido en cenizas, se observó una diferencia significativa entre las hojas de caqui y el resto de residuos, presentando éstas mayores contenidos que la borra de café y las semillas de algodón. En cuanto a la materia volátil, se observó tanto en la borra de café como en las semillas de algodón grandes cantidades de materia volátil, sobretodo en la borra de café. Por último, se observó un aumento paulatino en el contenido en carbono fijo, donde las hojas de caqui presentaron los porcentajes más altos.

Una vez se obtuvo la composición elemental de los residuos se calculó, mediante correlaciones, el poder calorífico superior e inferior. En la **Figura 42** se observa los valores obtenidos de los dos parámetros. Con la obtención de estos, se mostró la capacidad calorífica que ofrecen los residuos.

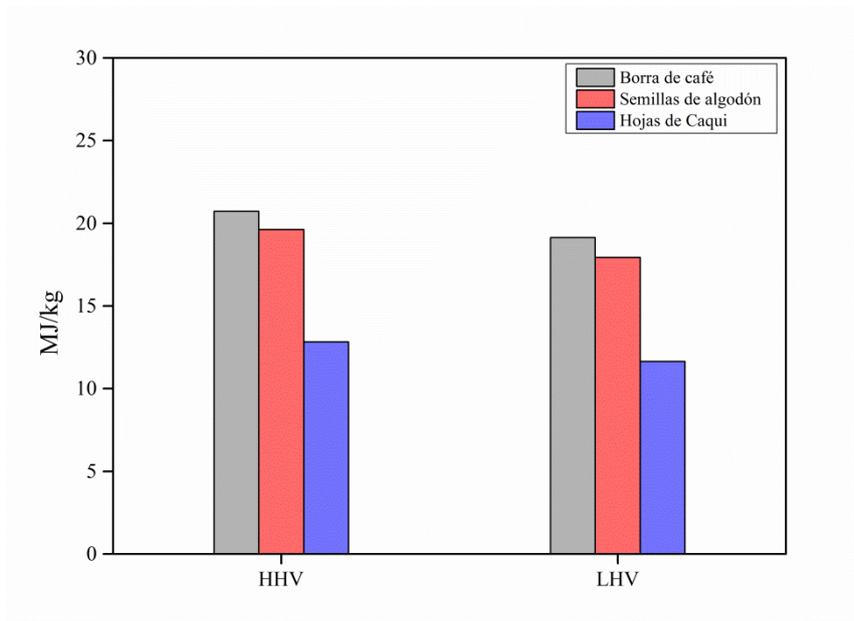


Figura 42. Representación gráfica de los valores de HHV y LHV para la borra de café, las semillas de algodón y las hojas de caqui.

Se puede observar que los valores de poder calorífico para la borra de café y las semillas de algodón presentaron resultados similares, siendo ligeramente inferiores los de las semillas de algodón. En cambio, para las hojas de caqui se obtuvieron valores significativamente inferiores, siendo este el residuo con menor poder calorífico.

El porcentaje de residuo sólido restante, una vez se produjo el proceso de calentamiento a través del análisis termogravimétrico, se representa en la **Figura 43**.

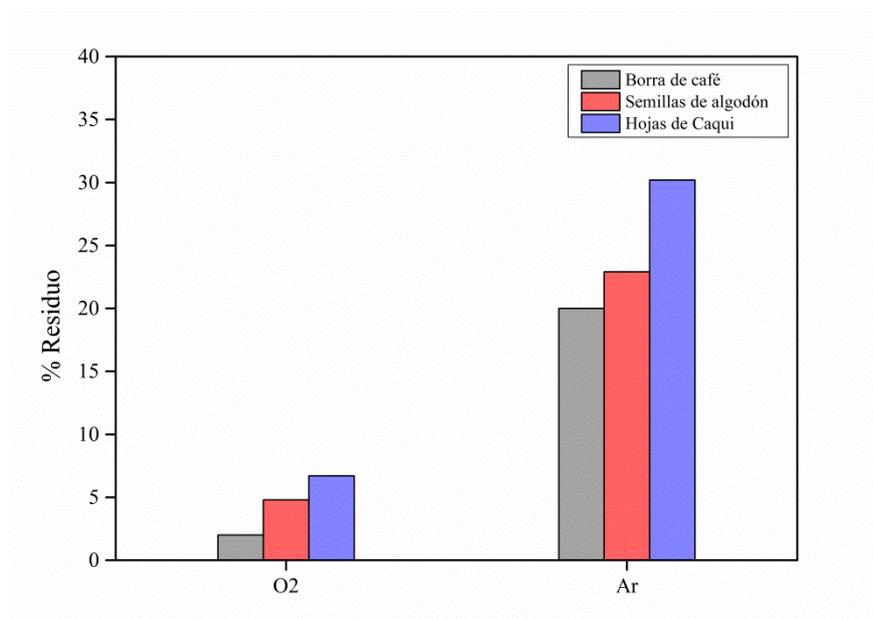


Figura 43. Representación gráfica del porcentaje de residuo sólido final para la borra de café, las semillas de algodón y las hojas de caqui en presencia de O₂ y Ar.

Se observó que la cantidad de residuo sólido final varió dependiendo del tipo de atmósfera utilizada. Para el caso de la atmósfera oxidante la cantidad de residuo sólido no superó el 10% mientras que para la atmósfera inerte la cantidad de residuo sólido presentó resultados de entre un 20 y un 30%. Estos valores indicaron que para atmósferas oxidantes, donde se suele consumir la mayor parte del material, el proceso óptimo es el proceso de combustión. Sin embargo, para atmósferas inertes donde la cantidad de residuo final es indicativa de mayores porcentajes de cenizas y carbono fijo, el proceso óptimo es el de pirólisis. De los tres residuos, la borra de café fue el residuo óptimo para un proceso de combustión por su bajo porcentaje en residuos sólidos finales. Sin embargo, para un proceso de pirólisis la elección del residuo óptimo no puede basarse en este parámetro ya que el producto principal que determina qué material es más óptimo en este proceso se produce en fase gas para posteriormente condensarse y formar el bio-aceite.

Por último, en la **Figura 44**, se representó la cantidad de materia lignocelulósica, es decir, la suma de la composición química de sus constituyentes principales: hemicelulosa, celulosa y lignina. Al igual que en el porcentaje de residuos, la biomasa lignocelulósica se obtuvo tanto en presencia de O₂ como de Ar.

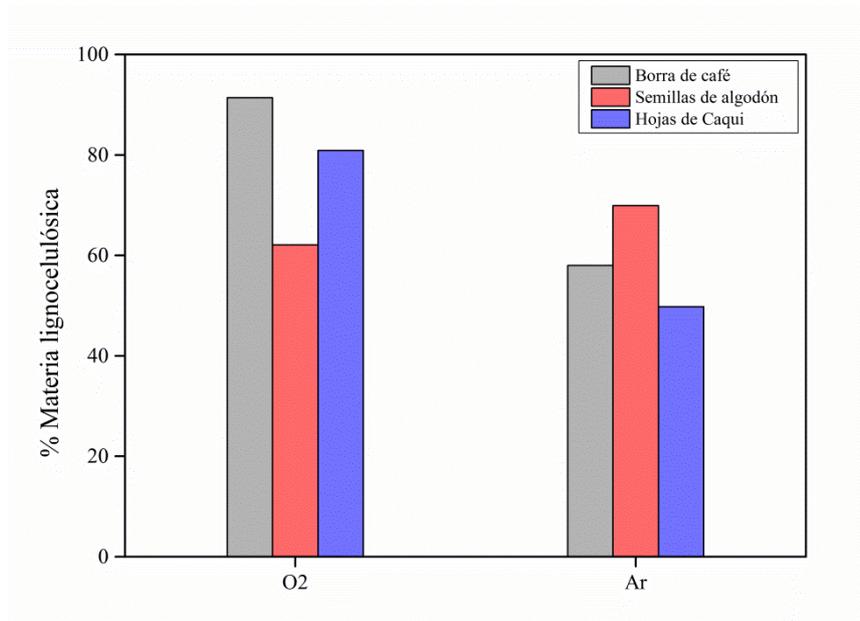


Figura 44. Representación gráfica de la cantidad de materia lignocelulósica para la borra de café, las semillas de algodón y las hojas de caqui en presencia de O₂ y Ar.

Se observó que para la atmósfera reactiva la borra de café contenía mayor cantidad de materia lignocelulósica mientras que para la atmósfera inerte fue las semillas de algodón. La cantidad de materia lignocelulósica no siempre es inversamente proporcional a la cantidad de residuos sólidos restantes ya que el material, además de hemicelulosa, celulosa y lignina, puede contener humedad, cenizas u otros elementos en proporciones significativas.

5. VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS RESIDUOS DE CAFÉ, ALGODÓN Y CAQUI ROJO BRILLANTE PERSIMÓN EN UNA CALDERA ‘SPOUTED BED REACTORS’ (SBR)

Una vez se calcularon todos los parámetros necesarios para la obtención de residuos agrícolas como biomasa, se estudió la posibilidad de aprovecharlos en *Spouted Bed Reactors*.

Los Spouted Bed son reactores o calderas con gran cantidad de aplicaciones industriales relacionadas con procesos de secado debido al gran contacto sólido-fluido. Son una tecnología muy utilizada en la actualidad en reacciones termoquímicas como la pirólisis, la gasificación y la combustión de residuos o en reacciones de reforma. Además, presentan ventajas respecto a las calderas convencionales ya que son capaces de tratar con partículas grandes y heterogéneas. La modificación que presentan respecto a los convencionales es la mejora de la recirculación de los sólidos, lo que provoca una mayor tasa de transferencia de masa y energía. Para ello, se reemplaza la placa perforada de un reactor convencional fluidizado por una placa con un único orificio situado en la base [13].

Dentro del reactor se observan tres regiones diferentes: anillo, cavidad y fuente. La cavidad y la fuente se comportan de forma similar a aquellos en lechos fluidizados con partículas suspendidas dinámicamente. En cambio, el anillo se comporta como un lecho móvil. La forma de la base, que es cónica, favorece el proceso de recirculación y permite el movimiento de las partículas más grandes e irregulares [13].

El uso de los *Spouted Bed Reactors* requiere unos parámetros de diseño debido a la sensibilidad que tienen a las propiedades geométricas del dispositivo y a las propiedades físicas del sólido donde el diámetro de partícula del sólido es un factor a tener en cuenta. Los parámetros se describen a continuación [13]:

- Diámetro de entrada del fluido (D_i): este parámetro debe satisfacer dos condiciones geométricas para que el régimen de vertido sea estable. La primera de ellas se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{D_i}{D_c} \leq 0,35 \text{ o } 0,1 \quad \text{(Ecuación 5.1)}$$

Donde sería $\leq 0,35$ si las partículas fueran grandes y $\leq 0,1$ si las partículas fueran delgadas. D_i sería el diámetro de entrada y D_c el de la columna. La segunda condición geométrica asociada al diámetro de entrada es la de la condición de ‘spoutability’ que se describe en la siguiente ecuación:

$$\frac{D_i}{d} \leq \frac{25}{30} \text{ o } 60 \quad \text{(Ecuación 5.2)}$$

Donde sería $\leq 25/30$ en el caso de ser cilíndrico y ≤ 60 en el caso de ser cónico. La d se refiere al diámetro de la partícula. Esta condición es independiente de la densidad de las partículas.

- Altura del lecho inicial estático (H_b): profundidad del lecho inicial de las partículas obtenida a partir de la densidad aparente sólida y el diámetro de la columna. La medición más óptima se realiza después de agitar intensamente el lecho y detener de forma graduada el flujo de aire.
- Altura máxima del lecho de chorro (H_m): este parámetro está directamente relacionado con la cantidad de sólidos que se pueden procesar. El lecho se puede introducir en el régimen de burbujeo y 'slugging' por encima del valor de H_m y provoca que la estabilidad del sistema pueda verse afectada. Si el diámetro de la partícula aumenta y la relación D_c/D_i disminuye H_m aumenta. Para este parámetro se propusieron las siguientes correlaciones:

$$H_m = \frac{D_c^2}{d_p} \left(\frac{D_c}{D_i} \right)^{2/3} \frac{700}{Ar} (\sqrt{1 + 35,9 \cdot 10^{-6} \cdot Ar} - 1)^2 \quad \text{(Ecuación 5.3)}$$

$$H_m = U_{mf}^2 \left(\frac{D_c}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_c}{D_i} \right)^{2/3} \frac{\rho_g}{2g(\rho_s - \rho_g)} \quad \text{(Ecuación 5.4)}$$

- Ángulo del cono (αC): no se recomiendan ángulos superiores a los 60° debido a la disminución de la velocidad de recirculación.
- Diámetro de salida (D_s): el diámetro y la forma del pico son parámetros que afectan al gas y al flujo sólido, sobre todo en la zona de entrada del gas. Para facilitar el proceso, el valor se obtiene de forma independiente de la posición longitudinal a lo largo del lecho. Para la obtención de este parámetro se propuso la siguiente correlación:

$$D_s = \frac{0,0071 \cdot G^{1/3} \cdot D_c^{3/4}}{\rho_s^{1/4}} \quad \text{(Ecuación 5.5)}$$

Los parámetros de dinámica de fluidos que deben ser considerados para obtener un vertido estable se describen a continuación [13]:

- Velocidad mínima de vertido (U_{ms}): velocidad de gas más baja requerida para mantener la fuente. Se puede obtener a partir de la velocidad de alimentación del gas referida a la entrada o a la sección de la columna. Cuando la entrada de aire disminuye ligeramente, la fuente se colapsa y se produce una importante caída de presión. La U_{ms} aumenta al aumentar la H_b y tiene su valor máximo cuando llega a la H_m . Cabe destacar que para una determinada área de entrada de aire y altura del lecho, la U_{ms} aumenta con partículas de mayor tamaño debido a la porosidad del lecho. Con las siguientes correlaciones se puede obtener su valor:

$$U_{ms} = \frac{d_p}{D_c} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{1/3} \left(\frac{2gH(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 5.6)}$$

$$U_{ms} = 10,6(2gH)^{1/2} \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{1,05} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{0,266} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{-0,095} \left(\frac{(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} \right)^{0,25} \quad \text{(Ecuación 5.7)}$$

$$U_{ms} = \frac{d_p}{D_c} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{0,1} \left(\frac{2gH(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad \text{(Ecuación 5.8)}$$

- Frecuencia vacía media (ε_0): se define como la relación entre el volumen del lecho (V_b), el peso del material (W) y la densidad de partículas (ρ_s).

$$\varepsilon_0 = 1 - \frac{W}{V_b \cdot \rho_s} \quad \text{(Ecuación 5.9)}$$

- Caída de presión estable (ΔP_s): caída de presión del gas a lo largo del lecho de partículas en estado estacionario de los chorros.

$$-\Delta P_s = \frac{3}{4} H m ((\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g) \quad \text{(Ecuación 5.10)}$$

- Máxima caída de presión (ΔP_{max}): caída de presión de gas requerida para iniciar el chorro.

$$-\Delta P_{max} = H((\rho_s - \rho_g)(1 - \varepsilon)g) \quad \text{(Ecuación 5.11)}$$

- Expansión del lecho (E): el lecho presenta una expansión que modifica su altura debido a la existencia de pequeñas burbujas que se mueven hacia arriba.

$$E = 2,17 \left(\frac{Re}{Ar} \right)^{0,33} \left(\frac{H}{D_i} \right)^{0,5} \left(\tan \left(\frac{\alpha}{2} \right) \right)^{-0,6} \quad (\text{Ecuación 5.12})$$

Este tipo de reactor fue utilizado para un estudio de valorización de residuos agrícolas realizado en la Universidad de Génova incluido en el proyecto 'LIFE LIBERNITATE (LIFE16 ENV/ES/000419)'.

El reactor utilizado y los componentes del mismo se muestran a continuación [34]:

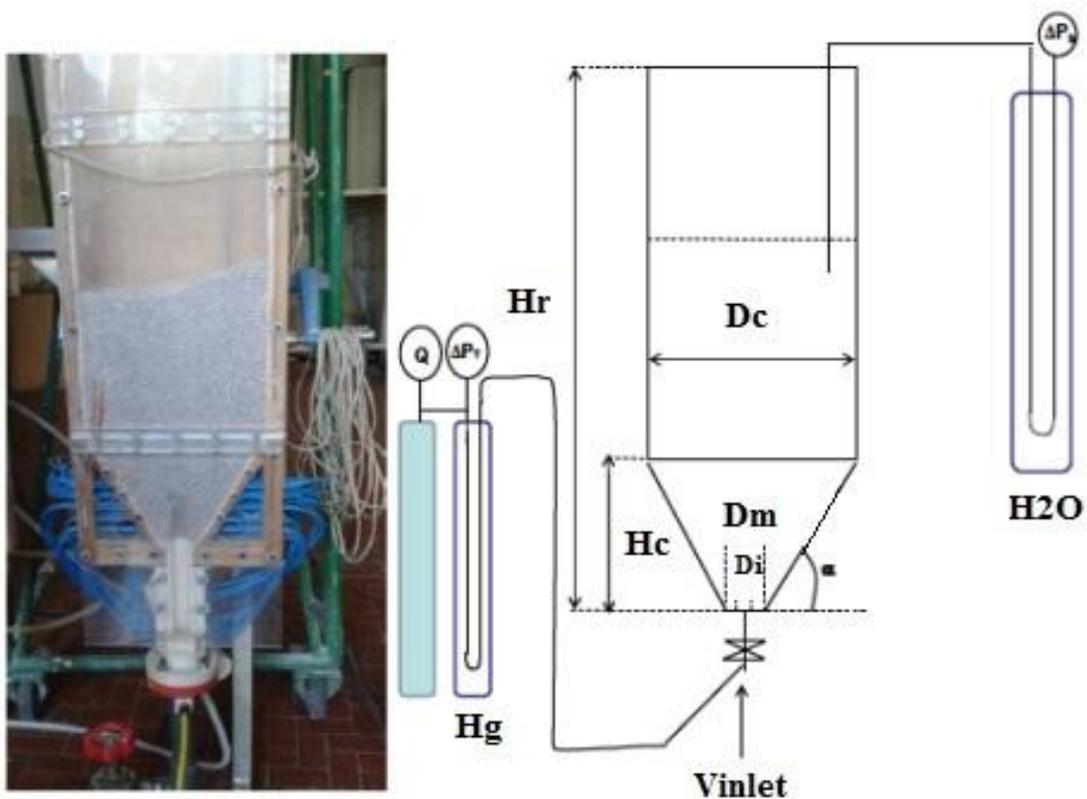


Figura 45. Esquema de los componentes del reactor Spouted bed.

- Suministro de aire: el flujo de entrada que suministra el soplador es de 200 Nm³/h como máximo. La válvula de regulación que se encuentra en la parte inferior del reactor establece una presión de salida de 1,2 bar.
- Medidor de flujo: la medición del suministro de aire se realiza a través de un rotámetro tarado a 1013 mbar y 20 °C.

- Sondas de presión: una sonda situada en el interior del lecho a 20 cm del fondo y 4 cm de distancia de la pared en la dirección radial y conectada a un manómetro en forma de U de agua mide los valores de caída de presión a través del lecho de partículas (ΔP_b). La caída de presión del sistema total (ΔP_T) se mide a la vez con la ayuda de un manómetro en U que contiene mercurio y está conectado al medidor de flujo.
- Reactor de lecho cónico espumoso. El material utilizado para la construcción del reactor es la madera con una pared de 'pexyglass'. La pared plana transparente que contiene el reactor permite una mejor visualización del proceso de chorros y por lo tanto, una mejor evaluación de los fenómenos de dinámica de fluidos que ocurren en el interior.
- Tubo de aspiración. La unidad de media sección contiene una pared extraíble que se puede sustituir por una equivalente que contenga un tubo de aspiración como una media tubería.

Mediante la caracterización química de los residuos y la caracterización térmica, correspondiente al análisis termogravimétrico basado en la pérdida de masa de la muestra a través de un proceso controlado de temperatura, se pueden obtener los parámetros necesarios para el diseño y la optimización del reactor.

A través de los parámetros deducidos de la metodología de caracterización que se ha aplicado a cada uno de los residuos de café, algodón y caqui rojo brillante persimón se deduce que para optimizar el proceso de transformación y utilización de esta biomasa se debe tener en cuenta:

No es necesario secar las muestras antes de introducirlas en la caldera, puesto que como indica la caracterización química y muestra la **Tabla 6**, donde el contenido de humedad para cada uno de los residuos es menor al 10%, no sería necesario un proceso de pre-secado con su consiguiente consumo de energía.

El residuo con mayor materia volátil es la borra de café, seguido de las semillas de algodón y por último las hojas de caqui. Esto significa que la borra de café sería el mejor residuo para producir gases de síntesis. Asimismo, como a mayor proporción de volátiles menor cantidad en carbono fijo y cenizas, la caldera funcionaría con menor ensuciamiento y corrosión en el reactor.

A partir del análisis elemental se obtuvo el poder calorífico superior e inferior para los tres casos. Los resultados, que figuran en la **Tabla 20**, indican que se tratan de materiales idóneos para la conversión termoquímica de procesos por sus altos valores, especialmente la borra de café y las semillas de algodón.

En el presente trabajo, además de la caracterización de la biomasa, se estudió el comportamiento termo-oxidativo de la materia lignocelulósica de los tres residuos para evaluar su idoneidad para su uso como vectores de energía en reacciones de gasificación como las que se producen en los reactores Spouted Bed.

Una vez realizado el análisis termogravimétrico se observó que la biomasa presenta un comportamiento estable hasta los 150°C aproximadamente aunque se producen pérdidas a temperaturas menores debido a la eliminación de los compuestos volátiles como la humedad. Además, la degradación de los componentes principales de materia lignocelulósica se pueden encontrar en rangos de temperatura discretos, lo que permite un control del proceso de descomposición a cualquier temperatura y proporciona cierta información para conocer qué productos se pueden obtener en función del componente preferencialmente descompuesto. Estos resultados permiten controlar las temperaturas en las que el proceso de termo-oxidación en la caldera es óptimo y programar las temperaturas del reactor.

A través de los resultados obtenidos en la **Tabla 23**, se observó que la borra de café en presencia de O₂ contenía la mayor cantidad de materia lignocelulósica debido a los altos porcentajes de hemicelulosa y celulosa. Esto significó que las fibras del residuo estaban ligadas débilmente y como consecuencia, la termo-oxidación de la biomasa se produce a temperaturas más bajas, siendo también el porcentaje de residuo sólido final de la termo-oxidación mucho menor que para el algodón o el caqui.

En un proceso de pirólisis el material con mayor cantidad de materia lignocelulósica es el algodón por lo que sería este residuo el elegido para su transformación en una atmósfera inerte.

6. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

A partir de los objetivos establecidos al inicio de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones.

Se ha desarrollado una metodología basada en distintos ensayos normalizados que han permitido la caracterización química de los residuos agrícolas seleccionados. Los parámetros fundamentales elegidos y determinados en este estudio se han obtenido mediante el *Proximate Analysis* y son: el contenido de humedad, las cenizas, la materia volátil y el carbono fijo. En la metodología desarrollada para la obtención de la caracterización química también se ha realizado un análisis elemental cuyos resultados han proporcionado la composición elemental de cada uno de los residuos, utilizados posteriormente en el cálculo del poder calorífico.

La metodología diseñada incluye el análisis de los procesos de degradación térmica y descomposición en atmósfera oxidante e inerte para parametrizar de forma adecuada los procesos de combustión y pirólisis.

La valorización energética y material de los distintos residuos refleja las propiedades características de la biomasa formada con cada uno de los residuos estudiados y permite discernir qué residuo reunía las condiciones óptimas para su uso como biocombustible en calderas.

El algodón presenta una mayor cantidad de residuos lignocelulósicos cuando se somete al proceso de termodegradación en atmósfera inerte por lo que sería un residuo adecuado para los procesos de pirólisis.

La borra de café en presencia de oxígeno presenta un bajo contenido en cenizas y un alto porcentaje en materia volátil, que junto a las pequeñas cantidades en carbono fijo se prevé que produzca una menor corrosión y ensuciamiento de la caldera. Asimismo, su contenido en productos lignocelulósicos es mayor, mientras que su poder calorífico es similar a los residuos más usados en los procesos de producción de energía implementados actualmente, lo que indica la idoneidad de este residuo para su utilización en procesos termoquímicos de conversión.

Los residuos de caqui rojo brillante persimón son los que presentan unos parámetros que indican que sus propiedades y características no son las más adecuadas frente a los otros residuos estudiados, por lo que sería adecuado buscar otras aplicaciones posiblemente estudiando las características de sus cenizas y residuo lignocelulósico para optimizar su valorización.

En este sentido los trabajos futuros estarían dirigidos a caracterizar la composición química y las características morfológicas, como los tamaños de poro, de las cenizas y residuos producidos en el proceso de termo-oxidación o pirólisis para buscar posibles aplicaciones.

7. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto para la realización del presente Trabajo Final de Grado se ha dividido en cuatro partes, donde se muestran los costes producidos referidos a la mano de obra, los costes de equipos, herramientas, el material fungible y los gastos adicionales. Los precios se corresponden con tarifas vigentes legalmente y aparecen sin el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA) que se aplica posteriormente al presupuesto total. Cabe destacar que la moneda empleada es el euro (€).

7.1. Mano de obra

Los gastos asociados al personal que ha realizado el trabajo se expresan en la **Tabla 24**. El personal que ha realizado el trabajo es: la licenciada en química con título de doctora que se encarga de la dirección del proyecto, la licenciada en química con post-grado en ciencias de materiales que participa en el desarrollo del mismo y la ingeniera química.

Tabla 24. Presupuesto referido a la mano de obra.

Mano de obra					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
O1	h	Ingeniera Química	23,00	300	6900,00
O2	h	Post-grado Ciencia de Materiales	50,00	100	5000,00
O3	h	Doctorada en Ciencias Químicas	100,00	25	2500,00
TOTAL					14400,00

7.2. Equipos y herramientas

En la siguiente tabla se especifican el coste de amortización de los equipos y las herramientas utilizadas no adquiridas expresamente para la realización del presente trabajo sino que han sido aportados por el Grupo de Investigación en Degradación y Reciclaje del Instituto Tecnológico de Materiales de la UPV. Se considera una amortización de 10 años para todos los equipos de la **Tabla 25**. El precio se detalla para los tres meses de duración del proyecto.

Tabla 25. Presupuesto referido a la amortización de los equipos y herramientas.

Equipos y herramientas						
Ref	Ud	Descripción	Precio adquisición	Precio amortización (€·año⁻¹)	Cantidad	Importe
E1	año	Balanza Mettler-Toledo PB303-S	1000,00	100,00	0,25	25,00
E2	año	Balanza Mettler-Toledo XS105 Dualrange	3500,00	350,00	0,25	87,50
E3	año	Estufa Heraeus instruments kelvitron t UT 6060	4000,00	400,00	0,25	100,00
E4	año	Mufla Heraeus instruments Thermo Electro corporation M104	10000,00	1000,00	0,25	250,00
E5	año	Eurovector EuroEA Elemental Analyser	14500,00	1450,00	0,25	362,50
E6	año	Analizador Elemental CE Instruments CHNS 1100	13000,00	1300,00	0,25	325,00
E6	año	Equipo de análisis de termogravimetría (TGA). Mettler Toledo TGA/STDA 851	25000,00	2500,00	0,25	625,00
E7	año	Ordenador personal	700,00	70,00	0,25	17,50
E8	año	Trituradora Moulinex	35,00	3,50	0,25	0,87
E9	año	Desecador de vidrio	90,00	9,00	0,25	2,25
TOTAL						1795,62

7.3. Material fungible

En este grupo se incluye el material no amortizable, es decir, los reactivos y todo el material de laboratorio que se empleó de forma íntegra en la realización del trabajo, por lo que el precio que se observa en la **Tabla 26** y **27** es el del valor de adquisición.

Tabla 26. Presupuesto referido a los reactivos.

Reactivos					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
R1	Bala	Oxígeno	150,00	0,25	37,50
R2	Bala	Argón	150,00	0,25	37,50
TOTAL					75,00

Tabla 27. Presupuesto referido al material de laboratorio.

Material de laboratorio					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
R1	Ud	Cápsulas TGA. Mettler Toledo Alúmina Crucibles 70 µL	140,00	8	1120,00
R2	Ud	Cápsulas TGA. Mettler Toledo Alúmina Crucibles 900 µL	175,00	4	700,00
R3	Ud	Vaso de precipitados 600mL	10,00	1	10,00
R4	Ud	Espátula	3,00	1	3,00
R5	Ud	Tijeras	2,00	1	2,00
R6	Ud	Pinzas	7,00	1	7,00
R7	Ud	Malla de acero inoxidable	40,00	0,25	10,00
TOTAL					1852,00

7.4. Gastos adicionales

En este apartado se incluyen los gastos referidos al material de oficina utilizado, las licencias, el software y el consumo de electricidad y agua como se observa en la **Tabla 28**.

Tabla 28. Presupuesto referido a la mano de obra.

Concepto	Importe
Material de oficina y laboratorio	200,00
Licencia Origin	1000,00
Licencia STARMettler Toledo	1500,00
Consumo de electricidad y agua	150,00
TOTAL	2850,00

8. PRESUPUESTO TOTAL

El presupuesto total es la suma de todos los presupuestos parciales como se muestra en la **Tabla 29**.

Tabla 29. Presupuesto total.

Concepto	Importe
Mano de obra	14400,00
Equipos y herramientas	1795,62
Reactivos	75,00
Material de laboratorio	1852,00
Gastos adicionales	2850,00
TOTAL SIN IVA	20972,62
IVA 21%	4404,25
TOTAL CON IVA	25376,87

El presupuesto total para la realización del presente estudio es de **25376,87 €**.

REFERENCIAS

- [1] “Combustibles fósiles: carbón,” 2016. [Online]. Available: <https://solar-energia.net/energias-no-renovables/combustibles-fofiles/carbon>.
- [2] “Combustibles fósiles: petróleo,” 2016. [Online]. Available: <https://solar-energia.net/energias-no-renovables/combustibles-fofiles/petroleo>.
- [3] “Combustibles fósiles: gas natural,” 2016. [Online]. Available: <https://solar-energia.net/energias-no-renovables/combustibles-fofiles/gas-natural>.
- [4] J. Pastor, “Este es el principio del fin para los combustibles fósiles,” 2015. [Online]. Available: <https://www.xataka.com/energia/este-es-el-principio-del-fin-para-los-combustibles-fofiles>.
- [5] I. Mártel, “¿Para cuando el final de los combustibles fósiles?,” 2016. [Online]. Available: <http://blogs.publico.es/econonuestra/2016/05/14/para-cuando-el-final-de-los-combustibles-fofiles/>.
- [6] “Los problemas del uso de combustibles fósiles,” 2012. [Online]. Available: <http://www.geo-termia.com/blog/informacion-general/problemas-uso-combustibles-fofiles.html>.
- [7] “From fossil fuels to renewables: The role of electricity storage,” *Eur. Econ. Rev.*, vol. 99, pp. 113–129, Oct. 2017.
- [8] “Directing technical change from fossil-fuel to renewable energy innovation: An application using firm-level patent data,” *J. Environ. Econ. Manage.*, vol. 72, pp. 15–37, Jul. 2015.
- [9] S. P. Heras, “Desarrollo e implantación de energías renovables: situación actual y tendencias,” 2002.
- [10] D. A. Solar, “Metodología para la Optimización del Aprovechamiento Energético de los Recursos de Biomasa. Aplicación en la Comunidad Valenciana,” 2013.
- [11] “Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data,” *Renew. Energy*, vol. 35, no. 1, pp. 170–173, Jan. 2010.
- [12] S. Jiménez, “Combustión de biomasa,” p. 7.
- [13] C. M. Estopiñán, “Valorisation of agricultural residues,” Università degli Studi di Genova, Politecnico di Torino, Universidad Politécnica de Valencia, 2015.
- [14] A. Rezeau, *Combustión de biocombustibles sólidos. Energía de la biomasa (Volumen I)*. 2010.
- [15] A. R. Greus, F. V. Domingo, and L. C. Rodrigo, *Introducción a los procesos de degradación. Caracterización mediante Análisis Térmico.*, UPV. .

- [16] N. Rodríguez Valencia and D. A. Zambrano Franco, “Los subproductos del café: fuente de energía renovable,” *Cenicafé*, p. 8, 2010.
- [17] C. T. Primaz, “Caracterização dos compostos presentes no bio-óleo obtido a partir da pirólise da borra residual de café,” 2014.
- [18] “Embrapa,” 2003. [Online]. Available: <https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>. [Accessed: 01-Jan-2018].
- [19] “Campestre.” [Online]. Available: <http://www.campestre.com.br/oleo-de-algodao>. [Accessed: 20-Aug-2001].
- [20] “Cultivar,” 2000. [Online]. Available: <http://www.grupocultivar.com.br/artigos/o-que-fazer-com-a-semente-de-algodao>. [Accessed: 01-Jan-2018].
- [21] “Sua Pesquisa.com.” [Online]. Available: http://www.suapesquisa.com/historiadobrasil/ciclo_algodao.htm. [Accessed: 01-Jan-2018].
- [22] C. Moliner, K. Aguilar, B. Bosio, E. Arato, and A. Ribes, “Thermo-oxidative characterisation of the residues from persimmon harvest for its use in energy recovery processes,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 152, pp. 421–429, Nov. 2016.
- [23] R. M. Las Heras, “Valorización del cultivo del caqui,” 2016.
- [24] “Biomass proximate analysis using thermogravimetry,” *Bioresour. Technol.*, vol. 139, pp. 1–4, Jul. 2013.
- [25] Z. Anwar, M. Gulfra, and M. Irshad, “Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review,” p. 11, 2014.
- [26] “Carbohidratos o glúcidos - Estructura química.” [Online]. Available: <http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidratos2.html>. [Accessed: 28-Jan-2018].
- [27] K. Aguilar, “Thermo-oxidative characterisation of the residues from persimmon harvest for its use in energy recovery processes,” Elsevier, 2015.
- [28] G. Trif-Tordai and Ioana Ionel, “Waste Biomass as Alternative Bio-Fuel- Co-Firing versus Direct Combustion,” p. 23, 2011.
- [29] J. Parikh, S. A. Channiwala, and G. K. Ghosal, “A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels,” p. 8, 2004.
- [30] A. F. Rojas González and J. M. Barraza Burgos, “Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento,” vol. 29, p. 11, 2009.

- [31] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, and A. A. Lappas, "A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin," p. 8, 2013.
- [32] "Crisoles para análisis térmico. Gama de crisoles DSC y TGA/SDTA. Mettler-Toledo." p. 8.
- [33] C. A. Forero Nuñez, C. A. Guerrero Fajardo, and F. E. Sierra Vargas, "Producción y uso de pellets de biomasa para la generación de energía térmica: una revisión a los modelos del proceso de gasificación," vol. 9, p. 10, 2012.
- [34] C. Moliner, M. Curti, B. Bosio, E. Arato, and G. Rovero, "Experimental Tests with Rice Straw on a Conical Square-Bases Spouted Bed Reactor," vol. 13, no. 3, 2013.