

UTILIZACIÓN DE GLICERINA RESIDUAL DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL COMO COSUBSTRATO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOGÁS

Indiveri, M.E.⁽¹⁾⁽²⁾, Pérez, P.S.⁽¹⁾⁽²⁾, Van Stralen, N.⁽³⁾, Oliva A.⁽¹⁾, Núñez McLeod, J.⁽⁴⁾ y Llamas S.⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Energía – Universidad Nacional de Cuyo - Centro Universitario, 5500, Mendoza, Argentina. sperez@uncu.edu.ar

⁽²⁾ Instituto de Medio Ambiente – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Cuyo - Centro Universitario, 5500, Mendoza, Argentina. elisaindiveri@gmail.com

⁽³⁾ Environmental Technology Department, Wageningen University, Bomenweg 2, 6703HD, Holland. niels.vanstralen@wur.nl

⁽⁴⁾ Instituto CEDIAC – Facultad de Ingeniería – Universidad Nacional de Cuyo - Centro Universitario, 5500, Mendoza, Argentina. jmcLeod@cediac.uncu.edu.ar

RESUMEN

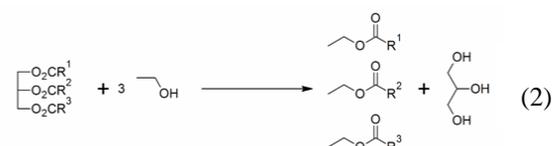
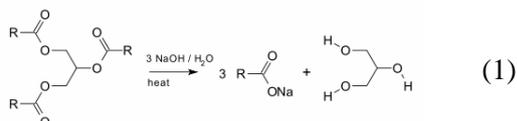
El presente trabajo informa la experiencia obtenida en un ensayo de digestión anaeróbica donde se utiliza orujo de uva agotado como sustrato y glicerina producto del procesamiento de aceite para obtener biodiesel como aditivo. Se presentan los resultados de 21 reactores anaeróbicos que fueron cargados con concentraciones variables de glicerina y orujo e inoculados con líquido ruminal previamente estabilizado. Se desarrollan los primeros 7 días de la experiencia y se observa la velocidad para el comienzo de producción de biogás otorgada por la glicerina. Los biodigestores con glicerina adicionada presentaron un marcado aumento de velocidad de producción en relación a los no aditivados. Dentro del grupo de los aditivados se observa una relación directa entre el porcentaje de glicerina agregada y la cantidad de biogás producido.

Palabras Claves: biogás, digestión anaeróbica, orujo agotado, glicerina, biodiesel

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La glicerina.

También conocida como “glicerol”, químicamente, 1,2,3 propanotriol, antiguamente se producía a partir de la saponificación de las grasas para obtener jabón según la reacción (1) aunque hoy en día gran parte de la misma se genera como subproducto en la elaboración de biodiesel, según la ecuación (2)



La glicerina pura se utiliza como plataforma para la elaboración de un amplio rango de productos químicos: excipientes, bases para jarabes, jabones cosméticos, base de antisépticos, disolventes, laxantes, lubricantes, barnices, etc.). [1]

Este tipo de glicerina debe cumplir con un alto estándar en niveles de calidad, pureza y por tanto esta glicerina cruda, subproducto en la elaboración de biodiesel, debe ser purificada implicando altos costos asociados. [2]

La glicerina cruda consiste básicamente en propanotriol y proporciones variables de impurezas como metanol, sales de sodio o potasio provenientes del catalizador, agua, ésteres y triglicéridos, dependiendo de la calidad del aceite y del proceso químico y la purificación utilizados para la obtención del biodiesel.

Lo anteriormente citado implica que es deseable que se investiguen nuevas aplicaciones para este tipo de materia prima de baja calidad, que sean

económica y ecológicamente viables amen de adaptables a la actual realidad en el país.

En ese sentido la glicerina cruda parece ser una buena fuente de carbón para procesos de digestión anaeróbicos. Además la producción de biogás a partir de este tipo de materia prima puede tener impacto directo si consideramos su posible utilización como combustible para la producción de energía eléctrica. El año pasado el gobierno nacional propulsó el Programa GenRen [3] que propende a un cambio en la matriz energética en lo que se refiere a la producción de energía eléctrica mediante fuentes de origen renovable.

Mientras que la digestión de glicerina sin aditivos no es viable dado su prácticamente nulo contenido de nitrógeno necesario para la formación de la masa bacteriana, la adición de glicerina a sustratos con contenidos suficientes de carbono, pero bajos en contenidos de energía, parece ser un enfoque interesante.

En este sentido, la productividad de los digestores anaeróbicos se puede mejorar, complementándola con cosustratos fácilmente digeribles (Angelidaki y Ahring, 1997; Fountoulakis et al, 2008).

Amon et al observaron que la adición de 6% p/p de glicerina cruda a abono de cerdos y a silaje de maíz producía 1.114 m³. kg⁻¹ y 0.679m³. kg⁻¹ de sólidos volátiles. También un incremento en la proporción de metano del 5.6 y del 9.8% respectivamente, más que lo producido por cada uno de los sustratos separadamente. [4]

La glicerina es una sustancia fácilmente digerible. De alta disponibilidad, bajo costo y también puede ser fácilmente almacenada durante un largo período de tiempo. Estas ventajas hacen de la glicerina un cosustrato ideal para el proceso de digestión anaerobia.

En la elaboración de biodiesel de colza se obtienen en teoría 20L de glicerina por 100 L de biodiesel elaborado, en la planta piloto de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Cuyo se han obtenido aproximadamente 20 litros de glicerina por cada 80 litros de biodiesel elaborados.

1.2 Orujo.

Argentina es el primer productor de vinos de Latinoamérica y el quinto mayor productor del

mundo según la OIV. Alrededor del 70% de la uva producida en la Argentina se cultiva en Mendoza.

Mendoza posee la mayor superficie cultivada con vides en la Argentina. Según el INV en el 2009 se registró una superficie de 160.704,293 hectáreas de vid. También elabora el mayor volumen de vino en relación a las otras provincias. En el año 2010 se vinificaron en Mendoza 181.200 Toneladas de uva y el volumen total de vino elaborado fue de 14.174.86 Hectólitros. (INV, 2010)

La región que abarca Mendoza y San Juan representa el 94,78 % del total de vinos y mostos elaborados en el país. Cuenta con 1.194 bodegas y fábricas de mostos inscriptas de las que 862 elaboraron en la cosecha (INV, 2010).

El orujo agotado es un residuo obtenido en la industria vitivinícola. Es uno de los principales desechos de las bodegas. Compuesto por el epicarpio de la baya de uva y la semilla. Obtenido luego del prensado de la uva o de la vinificación, en el caso de los vinos tintos.

Las bodegas declaran ante el INV en Mendoza una generación de orujo del 8 al 12% Por lo tanto, se estarían generando en Mendoza 18.120 toneladas de orujo, según las estadísticas del año 2010 del INV y tomando como referencia que por cada tonelada de uva procesada se obtiene como residuo un 10% de orujo en promedio.

El orujo es extraído de las bodegas y llevado a la destilería en donde se realiza la extracción del alcohol remanente, el ácido tartárico y la semilla (pepita de uva) a la cual se le extrae el aceite. Luego de atravesar este proceso se denomina orujo agotado. Actualmente después de esta extracción, el orujo agotado se utiliza principalmente como enmienda orgánica en cultivos ya que el mismo actúa como mejorador de suelos. A veces, cuando no es factible de utilizar como fertilizante éste termina en el vertedero local.

1.3 Objetivos.

El objetivo de este trabajo fue estudiar los efectos del agregado de diferentes proporciones de glicerina cruda a la degradación anaeróbica de orujo agotado, en términos de producción de biogás, en condiciones mesofílicas.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Métodos

2.1.1 Baño de agua termostatzado

Se utilizó un baño termostatzado para mantener la temperatura de los ensayos a 36°Grados. El mismo estaba compuesto por:

- Un recipiente de acero inoxidable
- resistencias de 1500 W
- Una válvula flotante
- Un termostato

2.1.2 Reactores

La degradación anaeróbica fue realizada en reactores cilíndricos de acero inoxidable AISI 316L de 4 litros de capacidad con cierre bridado con junta intermedia de EPDM, con 1 válvula de venteo de tipo esférica.

Los mismos fueron dispuestos en el baño termostatzado. No se utilizó ningún dispositivo de agitación. Los reactores fueron agitados con movimientos circulares cada vez que fue medida la presión de gas.



Figura 1. Reactor anaerobio.

2.1.3 Sistema de medición

La medición de volumen de gas generado se realizó indirectamente mediante la lectura de la presión en cada reactor. Se utilizaron

manómetros analógicos marca Beyca, sin glicerina, de 0,02Kg/cm² de sensibilidad, con rango de 0 a 1 kg/cm² y presión máxima de 1kg/cm².

2.1.4 Caracterización del sustrato, cosustrato e inóculo

En la digestión anaeróbica, el sustrato a utilizar es uno de los factores más importantes para determinar la cantidad de biogás que se va a generar.

Para conocer la carga con la cual se trabajaría durante la experiencia se determinó analíticamente la cantidad de sólidos secos y sólidos volátiles presentes en el sustrato, en la glicerina y en el inóculo utilizado.

2.1.5 Sustrato

Como sustrato se utilizó orujo agotado de uva obtenido de una destilería local.

Como aditivo o cosustrato se utilizó glicerina obtenida en planta piloto de biodiesel ubicada en la Facultad de Ingeniería. La glicerina empleada fue glicerina cruda, demetanolizada, obtenida en el proceso de transesterificación de aceite de colza.

2.1.6 Inóculo

El éxito en un ensayo para la cuantificación de la producción de biogás está en parte asociado a la inoculación. Se requiere que el mismo se encuentre activo y estabilizado. El mismo puede ser obtenido de otros reactores en funcionamiento, de líquidos ruminales o cualquier fuente rica en bacterias metanogénicas. En este caso se utilizó líquido ruminal de ganado bovino obtenido en un matadero local.

Se trabajó en la obtención de un inóculo adecuado para el ensayo con glicerina. Para este fin se analizaron distintas muestras de líquidos ruminales.

El líquido ruminal fue estabilizado en laboratorio. Se incubó a 36 grados y se le agregó carbonato de calcio para neutralizar llevando el pH del mismo a un valor de 7, rango óptimo para la producción de biogás.

2.1.7 Diseño Experimental

El experimento contó con siete tratamientos triplicados:

Serie A, Control de Inóculo: Se cargaron los reactores exclusivamente con líquido ruminal para medir el biogás producido por el inóculo.

Serie B, Control de orujo: Los reactores se cargaron con orujo e inóculo para medir la cantidad de biogás producida exclusivamente por el orujo.

La serie C, Control de Glicerina: Los reactores fueron cargados con inóculo y glicerina para medir la actividad de la glicerina pura.

Serie D E F y G, Variación de Glicerina: Los reactores fueron cargados con inóculo, orujo y glicerina como cosustrato en concentraciones variables de 5%, 10%, 15% y 20% de la cantidad total de sustrato fue reemplazada por glicerina bruta demetanolizada diluida al 50%. La proporción de orujo y el glicerol en el sustrato fue variando de acuerdo a la tabla siguiente:

Serie	A	B	C	D	E	F	G
Nombre	control inóc.	control orujo	control glic.100%	glicerina 5%	glicerina 10%	glicerina 15%	glicerina 20%
Porcentaje de glicerina	0	0	100	5	10	15	20
Volumen glicerina(ml)	0	0	360	18	36	54	72
Porcentaje de orujo	0	100	0	95	90	85	80
Gramos de orujo(g)	0	217,8	0	206,91	196,02	185,13	174,24
Volumen Inóculo(70%)	1400	140	1400	1400	1400	1400	1400
Volumen agua(ml)	600	240	240	240	240	240	240

Tabla 1. Diseño experimental

2.1.8 Metodología para la carga

Según tabla 1 se tomaron los volúmenes calculados de glicerina, orujo e inóculo correspondientes a cada tratamiento y se incorporaron dentro de los reactores. Para la dilución se utilizó agua de red.

La proporción de inóculo/sustrato en cada reactor fue de 70% / 30% en base al volumen. Después de haber distribuido los sustratos e inóculo para cada tratamiento el porcentaje de sólidos totales en los reactores variaron entre 10 y 12%, rango óptimo para una producción de biogás eficiente.

El volumen total en cada reactor fue de dos litros y el espacio en cabecera también de dos litros, éste último volumen fue utilizado para el cálculo del volumen de gas a partir de la presión.

2.1.9 Mediciones de biogás

El volumen de gas fue medido periódicamente, de forma indirecta, registrando la presión en cada reactor. Luego el biogás fue quemado en un

mechero para evaluar presencia de metano y para evitar malos olores. Para el cálculo del volumen de gas en litros primero se transformaron las presiones medidas a cantidad de gas en moles. Mediante la ecuación de estado de los gases ideales se calcula el volumen de gas obtenido.

$$PV = nRT \quad (3)$$

Donde:

- P es la presión medida en cada reactor.
- V es el volumen libre en el reactor que ocupa el gas (2 litros).
- n es la cantidad de moles del gas presente.
- T es la temperatura absoluta del gas, en este caso la temperatura se mantuvo constante en el baño termostático a 309,15 grados Kelvin, o sea 36 grados Celsius.
- R es la constante universal de los gases, cuyo valor es 0,082

A partir de la ecuación 3 se despeja n, el número de moles producidos. Luego este valor se convierte a litros estándar producidos en Condiciones Normales de Presión y Temperatura resultando el volumen de gas producido en Litros normalizados.



Figura 2. Disposición de reactores en baño termostático y quemador de biogás.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de sustrato, inóculo y glicerina.

Mediante las determinaciones analíticas correspondientes se pudo cuantificar la cantidad de sólidos totales y volátiles en la glicerina, el orujo y líquido ruminal.

Se pueden observar los resultados obtenidos en la tabla 2

Muestra	% Humedad	%ST	%SV	%Cenizas
Orujo	58,16	41,84	87,89	12,11
Glicerina	2,6	97,4	92,22	7,78
Líquido Ruminal	94,24	5,76	79,92	20,08

Tabla 2. Características del sustrato y cosustrato

En la tabla 3 se observan las características más sobresalientes de la glicerina utilizada. Se observa un porcentaje de metanol del 7,78 a pesar de su demetanolización.

Muestra	% Glicerol	% Humedad	% Metanol	% Cenizas
Glicerina	63,72	2,6	7,48	7,78

Tabla 3. Caracterización de la glicerina.

3.2 Rendimiento en Biogás

En esta sección se presentan los resultados de producción de biogás en el ensayo. Se muestran los 7 primeros días del ensayo.

Cuando las siete series se comparan entre sí, hay una clara diferencia entre los 3 testigos y los cuatro tratamientos con 5, 10, 15, o 20% de glicerina agregada al sustrato (Figura 7). Desde el día 0 los cuatro tratamientos con glicerina agregada comenzaron a producir biogás de inmediato y acumularon una presión máxima de 1 kg/cm², máxima mensurables en los reactores.

	05-nov	08-nov	09-nov	10-nov	11-nov	12-nov	Total
A	0,05	0,81	0,14	0,22	0,32	0,55	2,08
B	0,03	0,79	0,11	0,18	0,23	0,41	1,74
C	0,00	0,38	0,00	0,06	0,01	0,05	0,50
D	1,71	1,71	0,76	0,38	0,21	0,16	4,93
E	1,40	1,41	1,19	1,43	1,12	0,39	6,94
F	1,71	1,71	1,71	2,05	1,90	0,89	9,98
G	1,71	1,71	1,71	2,05	1,72	1,35	10,25

Tabla 4. Producción promedio de Biogás en litros por serie por día.

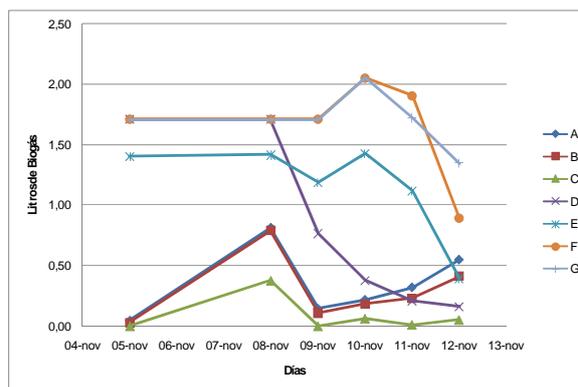


Figura 3. Producción promedio de Biogás en litros por serie por día.

En la figura 3 se observa como los tratamientos con glicerina (G, F, E y D) van disminuyendo la producción diaria de biogás conforme avanza el tiempo. Las series con glicerina difieren mucho cuando se las compara con los tratamientos control de orujo (B) o de inóculo puro (A) que tardan más tiempo en comenzar la producción de biogás. En el caso de la serie C (Glicerina 100%) se observa que su producción se mantiene casi nula.

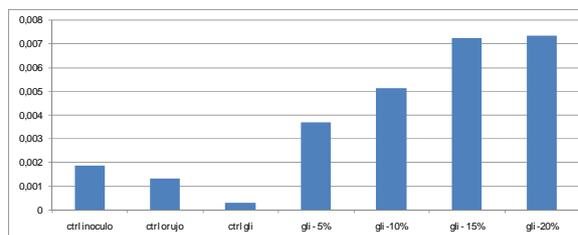


Figura 4. Rendimiento en biogás por tratamiento en litros por gramos de sólido volátil.

La figura 4 muestra la relación entre sólidos volátiles y gas producido. De acuerdo a esta relación de litros de biogás por gramo de sólido volátil se observa que el tratamiento G con 20% de glicerina tuvo el mejor rendimiento. La misma se origina a partir de los valores expresados en la tabla 5.

Serie	Lt. biogas promedio	SV por serie en gramos	Producción en l/(g.SV)
A	2,08083252	1122,23664	0,00185418
B	1,74447877	1313,66106	0,00132795
C	0,50168017	1736,28864	0,00028894
D	4,92558712	1334,79244	0,00369015
E	6,9380087	1355,92382	0,00511681
F	9,97659427	1377,0552	0,00724488
G	10,250238	1398,18658	0,00733109

Tabla 5. Producción promedio de biogás y contenido de sólidos volátiles por serie. Relación Litros de Biogás/ Sólidos volátiles

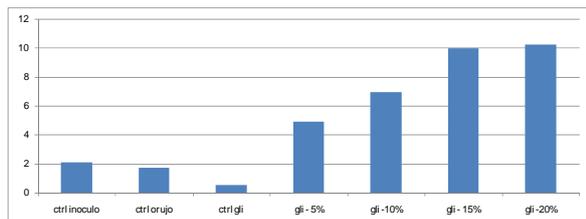


Figura 5. Producción total de biogás por serie en litros

En la figura 4 se observa una importante producción de biogás en el tratamiento control de inóculo (A). Este valor se ve incrementado debido a la menor presencia de sólidos en el inóculo. Igualmente se observa una pequeña mejor respuesta en cuanto a la producción de biogás en el caso del control de inóculo que del control de orujo (B), esto se debe a que la degradación del orujo es muy lenta, por lo que en los 7 días estudiados no se registra. Cabe destacar que la figura 4 revela que la dinámica en la producción de gas en los tratamientos A y B fue muy similar ya que en el tiempo de incubación informado el orujo no llegó a ser degradado.

En el caso del tratamiento con 100% glicerina (C), se observa que al incorporar una cantidad excesiva de sólidos totales al reactor el desempeño del mismo para la producción de biogás es muy pobre.

Todas las series con agregado de glicerina produjeron más gas que cualquiera de los controles. Las series con mayor rendimiento fueron la F y la G.

El tratamiento G con 20% de glicerina tuvo el mejor rendimiento para la relación, generando 0,00733 litros de biogás por gramo de sólido volátil y produjo el mayor volumen de biogás, 10,25 litros a lo largo de toda la experiencia.

Los rendimientos obtenidos son mucho menores que los publicados en la bibliografía consultada. Esto se debe a que se presentan sólo los valores obtenidos en la primera semana de incubación.

4. CONCLUSIONES

Debido a sus características físico químicas la glicerina cruda de la producción de biodiesel ha probado ser una adecuada fuente de carbón para

producción de biogás en condiciones mesofílicas. Los resultados de este trabajo llevan a la conclusión de que la concentración óptima de glicerina agregada como suplemento oscila entre un 15 y un 20% en volumen, en relación al volumen del substrato total.

Estos hallazgos pueden ser útiles en la recuperación de la glicerina cruda que actualmente se produce como subproducto en la industria argentina del biodiesel.

Además estos resultados marcan el camino de una producción más eficiente en el tratamiento anaeróbico del orujo, elemento que en la realidad regional Mendocina no es tenido suficientemente en cuenta desde su dimensión bioenergética.

5. REFERENCIAS

- [1] Crimea Biodiesel. Aplicaciones de la Glicerina 2010.
- [2] Glacon Chemie. Available from: http://www.glaconchemie.de/sub_glycerin.htm [accessed 17.05.11].
- [3] Secretaría de Energía. Programa “GENREN”: Licitación de Generación Eléctrica a partir de Fuentes Renovables
- [4]. Amon T, Kryvoruchko V, Amon B, Schreiner M. University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Department of Sustainable Agricultural Systems, Vienna, Austria 2004
- [5] Guía de valorización de residuos sólidos vitivinícolas. Consejo Nacional de Producción Limpia. 2009, Chile.
- [6] Instituto Nacional de Vitivinicultura Estadísticas vendimia. Mendoza 2010.