

# Biocombustível *para o* MERCOSUL

A light-colored map of South America is positioned in the upper right quadrant of the cover, set against a dark green background.

Edição 2008 do  
Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia

A thick, curved yellow line arches across the lower half of the cover, separating the central image from the text below.

# Biocombustível *para o* MERCOSUL



Edição 2008 do  
Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia

Brasília, outubro de 2008

## Representação da UNESCO no Brasil

Vincent Defourny

*Representante*

Celso Schenkel

*Coordenador de Ciências Naturais*

Célio da Cunha

*Coordenador Editorial*

Ary Mergulhão Filho

*Oficial de Ciência e Tecnologia*

Os autores são responsáveis pela escolha e apresentação dos fatos contidos neste livro, bem como pelas opiniões nele expressas, que não são necessariamente as da UNESCO, nem comprometem a Organização. As indicações de nomes e a apresentação do material ao longo deste livro não implicam a manifestação de qualquer opinião por parte da UNESCO a respeito da condição jurídica de qualquer país, território, cidade, região ou de suas autoridades, nem tampouco à delimitação de suas fronteiras ou limites.

# Biocombustível

*para o* **MERCOSUL**

## ORGANIZAÇÃO



## PATROCÍNIO



© 2008. Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO)

*Revisão (português):* Reinaldo de Lima Reis

*Revisão (espanhol):* Fernando Campos Leza

*Diagramação:* Paulo Selveira

*Projeto Gráfico e Capa:* Edson Fogaça

© UNESCO, 2008

Biocombustível para o Mercosul: edição 2008 do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia – Brasília: UNESCO, MBC, RECyT/Mercosul, CNPq, Petrobras, 2008.

203 p.

BR/2008/PI/H/33

1. Tecnologia de Combustíveis 2. Recursos Energéticos 3. Recursos Naturais Renováveis 4. Biotecnologia 5. Mercosul 6. América Latina I. UNESCO II. Movimento Brasil Competitivo III. Reunião Especializada de Ciência e Tecnologia IV. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico V. Petrobras

CDD 660.6



Organização  
das Nações Unidas  
para a Educação,  
a Ciência e a Cultura

**Representação no Brasil**

SAS, Quadra 5, Bloco H, Lote 6,  
Ed. CNPq/IBICT/UNESCO, 9º andar  
70070-914 – Brasília/DF – Brasil  
Tel.: (55 61) 2106-3500  
Fax: (55 61) 3322-4261  
E-mail: grupoeditorial@unesco.org.br

# SUMÁRIO

Agradecimentos .....	07
Abstract .....	09
<b>PRÊMIO MERCOSUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA</b>	
Chamada 2008 .....	11
<b>TRABALHOS PREMIADOS</b>	
<i>Categoria Iniciação Científica</i>	
Kopayna .....	15
<i>Categoria Jovem Universitário</i>	
Compatibilidade entre biodiesel brasileiro de mamona e borracha utilizada na indústria automobilística .....	33
<i>Categoria Jovem Pesquisador</i>	
Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais .....	51
<i>Categoria Integração</i>	
Producción de biohidrógeno a partir de aguas residuales para ser utilizado como fuente alternativa de energía .....	77
<b>TRABALHOS AGRACIADOS COM MENÇÃO HONROSA</b>	
<i>Categoria Iniciação Científica</i>	
Cosechando biohidrógeno de las bacterias .....	103
<i>Categoria Jovem Universitário</i>	
Zoneamento agroclimático para a cultura do pinhão-manso no estado da Bahia, objetivando a produção de biocombustível .....	121
<i>Categoria Jovem Pesquisador</i>	
Processo fermentativo extrativo a vácuo para a produção de bioetanol .....	141
<i>Categoria Integração</i>	
Destilerías de alcohol de melaza con efluente cero y ganancia energética, mediante la concentración y combustión de vinazas .....	161
Nota sobre os autores .....	195
Nota sobre os membros da comissão de avaliação .....	201

## AGRADECIMENTOS

À Comissão de Avaliação dos trabalhos concorrentes ao Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, constituída de representantes indicados pelas coordenações da Reunião Especializada de Ciência e Tecnologia – RECyT de cada país-membro do Mercosul, que esteve reunida no escritório da UNESCO, em Brasília, no período de 2 a 5 de setembro de 2008 para analisar e selecionar os trabalhos premiados em quatro categorias.

Ao grupo técnico constituído por especialistas pertencentes às instituições organizadoras e patrocinadoras do Prêmio.

Ao Movimento Brasil Competitivo – MBC e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, parceiros na organização e execução desse Prêmio, e ao Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT e à Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras, patrocinadores do Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia de 2008.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse Prêmio.

Comissão de Avaliação:

- Professor Ary Mergulhão Filho  
*Presidente da Comissão,  
UNESCO/Brasil*
- Professora Denise Gorfinkiel  
*UNESCO/Uruguai-ORCYT*
- Professor Miguel Angel Laborde  
*Representante da  
RECyT/Argentina*
- Professor Antônio Gouveia de Souza  
*Representante da RECyT/Brasil*
- Professor Joel Camargo Rubim  
*Representante da RECyT/Brasil*
- Professor José Dantas Neto  
*Representante da RECyT/Brasil*
- Professor Carlos F. Büttner  
Limprich  
*Representante da RECyT/Paraguai*
- Professor Jorge Martínez Garreiro  
*Representante da RECyT/Uruguai*

Grupo Técnico da Comissão de  
Avaliação:

- Alessandra Monteiro Porn  
*MBC/Brasil*
- Aline de Marco  
*UNESCO/Brasil*
- Cristina Bohrer Lazzarotto  
*MBC/Brasil*
- Eliana Cardoso Emediato de  
Azambuja  
*MCT/Brasil*
- Giovanni Milagre Neto  
Guimarães  
*MCT/Brasil*
- Maria Teresa Giuntini  
Shlaudeman  
*MCT/Brasil*
- Michele Knop  
*UNESCO/Brasil*
- Rafaela Marques  
*UNESCO/Brasil*
- Rita de Cássia da Silva  
*CNPq/Brasil*
- Roberta da Silva  
*UNESCO/Brasil*



# ABSTRACT

The Mercosur's Science and Technology Award was established in 1998 by the Science and Technology Specialised Meeting – RECyT /Mercosur. In its fifth edition, the call for submission was launched on the 26<sup>th</sup> of March of 2008, with partnership from UNESCO, MBC (Brazilian Competitive Movement) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development), and sponsorship from Petrobras (Brazilian Petroleum S.A.) and MCT (Brazilian Ministry of Science and Technology). The goal of the Award is to recognise and award prizes to the best pieces of work from researchers that represent potential contribution to scientific and technological development of Mercosur's countries. It also provides incentives for scientific and technological research to be carried out, directed at the regional integration process amongst the countries in the Block. In 2008, *Biofuel* was chosen as the topic and it has four categories: *Scientific Initiation* for students of upper secondary education, *Young University Student* (new category) for students of higher education up to 28 years of age, *Young Researcher* for graduated scholars up to 35 years of age and *Integration* for teams that have graduated, with no age limit and involving at least two different countries. This book presents work that won the Award in the four categories and all received Honours in each category.

# PRÊMIO MERCOSUL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

CHAMADA 2008

O Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia foi criado pela Reunião Especializada em Ciência e Tecnologia – RECyT/Mercosul em 1998, inicialmente denominado Prêmio Mercosul para Jovens Pesquisadores, com o objetivo de reconhecer e premiar os melhores trabalhos de jovens pesquisadores que representem potencial contribuição para o desenvolvimento científico e tecnológico dos países-membros; incentivar a realização de pesquisa científica e tecnológica orientada para o Mercosul; e contribuir para o processo de integração regional entre os países do bloco, mediante incremento na difusão das realizações e dos avanços no campo do desenvolvimento científico e tecnológico no Mercosul.

Até o ano 2000, somente para jovens pesquisadores, foram lançadas duas chamadas: em 1998, com o tema alimentos, 20 trabalhos foram recebidos; em 2000, com o tema meio ambiente – tecnologias limpas, um total de 19 trabalhos foi recebido.

A partir da chamada de 2004, o Prêmio passa a contar com a parceria da UNESCO com a denominação de Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia contemplando duas categorias: Jovem Pesquisador, até 35 anos de idade, e Integração, para equipe de pesquisadores sem limite de idade, envolvendo pelo menos dois países-membros. Essa chamada contemplou o tema energia e, com maior esforço de divulgação, recebeu 44 trabalhos.

A partir da chamada de 2006, o Prêmio passa a contar com o patrocínio da Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras e o apoio do Movimento Brasil Competitivo – MBC. O tema escolhido para essa chamada foi tecnologias para inclusão social. Além das categorias Jovem Pesquisador e Integração, essa chamada contemplou a categoria Iniciação Científica, voltada para alunos do ensino médio, até 21 anos de idade, e ainda efetivou a participação dos países associados em todas as categorias.

A chamada de 2008, lançada em março deste ano, contou com o patrocínio da Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobras, do Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil – MCT, apoio da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura – UNESCO, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e do Movimento Brasil Competitivo – MBC. A participação dessas organizações é consoante com deliberação da RECyT, que busca agregar, progressivamente, empresas e outras entidades que fomentem o desenvolvimento da ciência, da tecnologia e da inovação na região. Em 2008, uma nova categoria voltada para graduandos até 28 anos de idade, Jovem Universitário, foi incluída, assim como a participação de professores-orientadores nessa categoria e na categoria Iniciação Científica. Estudantes e pesquisadores foram convidados a apresentar trabalhos sobre o tema Biocombustível. Todos os países do Mercosul (Argentina, Bolívia, Brasil, Chile, Colômbia, Equador, Paraguai, Peru, Uruguai e Venezuela) se fizeram representar no Prêmio que recebeu num total de 267 trabalhos.

São apresentados, a seguir, os trabalhos premiados nas quatro categorias.

#### 1º Lugar – CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA

*Trabalho:* Kopayna

*Autores:* Emilia María Gaona Ugarte, 17 anos, e Adan David Morel Fernández, 17 anos, alunos do 3º ano do Colégio Nacional Asunción Escalada

*Professora-Orientadora:* María Margarita Romero Bogado, 49 anos

*País:* Paraguai

#### 1º Lugar – CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO

*Trabalho:* Compatibilidade entre biodiesel brasileiro de mamona e borracha utilizada na indústria automobilística

*Autor:* Felipe Nunes Linhares, 21 anos, aluno do 7º semestre do curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

*Professora-Orientadora:* Cristina Russi Guimarães Furtado, 43 anos

*País:* Brasil

### 1º Lugar – CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR

*Trabalho:* Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais

*Autor:* André Luiz Ferreira dos Santos, 25 anos, aluno de doutorado em química na Universidade de Brasília (UnB)

*País:* Brasil

### 1º Lugar – CATEGORIA INTEGRAÇÃO

*Trabalho:* Producción de biohidrógeno a partir de aguas residuales para ser utilizado como fuente alternativa de energía

*Autores:* Claudia Etchebere Arenas, uruguaia, 49 anos, doutora em química; Bruna Soares Fernandes, brasileira, 29 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento; Elena Victoria Castelló Antonaz, uruguaia, 36 anos, mestra em química; Eugenio Foresti, brasileiro, 63 anos, doutor em engenharia hidráulica e saneamento; Guilherme Peixoto, brasileiro, 26 anos, mestre em engenharia hidráulica e saneamento; Liliana Margarita Borzacconi Vidal, uruguaia, 52 anos, doutora em engenharia química; Marcelo Zaiat, brasileiro, 41 anos, doutor em engenharia hidráulica e saneamento; Maria Bernadete Amancio Varesche Silva, brasileira, 48 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento; Nora Katia Saavedra del Aguila, peruana, 37 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento

*Países:* Brasil e Uruguai

### Menção Honrosa – CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA

*Trabalho:* Cosechando biohidrógeno de las bacterias

*Autores:* Alan Fernando Morán, 18 anos, e Mathias Demian Efron, 18 anos, alunos da Escola Técnica nº 3 María Sánchez de Thompsom

*Professor-Orientador:* Miguel Alejandro Rodríguez, 39 anos

*País:* Argentina

### Menção Honrosa – CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO

*Trabalho:* Zoneamento agroclimático para a cultura do pinhão-manso no estado da Bahia, objetivando a produção de biocombustível

*Autor:* Matheus Bayer Gonçalves, 25 anos, formado pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz em agosto de 2008 – ESALQ/USP

*Professor-Orientador:* Paulo Cesar Sentelhas, 44 anos

*País:* Brasil

Menção Honrosa – CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR

*Trabalho:* Processo fermentativo extrativo a vácuo para a produção de bioetanol

*Autor:* Daniel Ibraim Pires Atala, 34 anos, doutor em engenharia de alimentos

*País:* Brasil

Menção Honrosa – CATEGORIA INTEGRAÇÃO

*Trabalho:* Destilerías de alcohol de melaza con efluente cero y ganancia energética, mediante la concentración y combustión de vinazas

*Autores:* Jorge Gustavo Horacio Perera, argentino, 69 anos, doutor em engenharia; Dirk Ijtzzen van der Werff, holandês residente no Chile, 39 anos, engenheiro de mineração e petróleo; Rafael María Gutiérrez Salamanca, colombiano, 48 anos, doutor em física

*Países:* Argentina, Chile e Colômbia

# CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA

---

## I° LUGAR

*Autores:*

Emilia María Gaona Ugarte, 17 anos, e Adan David Morel Fernández, 17 anos,  
alunos do 3º ano do Colegio Nacional Asunción Escalada

*Professora-Orientadora:* María Margarita Romero Bogado, 49 anos

*País:* Paraguai

**KOPAYNA**

# KOPAYNA

## RESUMEN

La actividad humana ha ido transformando la composición química del aire y del agua. Gran parte de esto se debe a la utilización de combustibles fósiles, que liberan azufre y nitrógeno —formando lluvia ácida— y una gran cantidad de CO<sub>2</sub>, por lo que afectan considerablemente a la atmósfera, prueba de lo cual es el calentamiento global. Una alternativa para la solución de estos problemas es la utilización de biocombustibles.

Este proyecto tiene por objetivo la obtención de biodiesel a partir de productos naturales disponibles en nuestro país y en varias regiones del Mercosur, como la piña, fruta originaria de regiones tropicales y de gran cultivo en Sudamérica, y el kupay (*Copaifera langsdorfii*), natural de la cuenca del Amazonas y abundante en Paraguay. El aceite de kupay, mezclado con el etanol obtenido de la piña y en presencia de un catalizador apropiado (hidróxido de sodio), hace posible la producción de diesel de origen natural.

El proyecto es económicamente viable, ya que solo cuesta 2.015 guaraníes por litro, un promedio de 0,50 dólares por litro. La utilización de estos productos, cuya combinación supone una alternativa energética renovable, representa una posible alternativa al problema que genera el uso de los combustibles fósiles y así puede reducir los daños producidos por los mismos, en torno a los cuales existe una falta de conciencia.

## INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un combustible elaborado a partir de aceites vegetales (de soja, de algodón, de girasol, de maíz, etc.) apto para su empleo como sustituto parcial o total del gasoil en motores diesel, sin que resulten necesarias conversiones, ajustes o regulaciones especiales del motor. Técnicamente consiste en ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos naturales. El bioetanol es un alcohol producido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los vegetales. Se trata de

un combustible con alto poder energético. La combinación de estos hace posible la producción de energía renovable derivada de vegetales y de baja emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera: se trata del biocombustible o biodiesel.

En la búsqueda de alternativas encontramos el kupay (*Copaifera langsdorffii*) y la piña, productos que reúnen las características y propiedades necesarias para la obtención de biodiesel a partir de su combinación. Tanto el kupay como la piña son productos que se encuentran a nuestra disposición y los podemos utilizar sin problema alguno.

## FUNDAMENTACIÓN

Ante la urgente necesidad de disminuir los daños producidos por los combustibles fósiles y considerando la abundancia de estos elementos en nuestro país, es necesario buscar una energía renovable como alternativa para disminuir la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

El objetivo de este proyecto es desarrollar técnicas que permitan la obtención de biocombustible para sustituir a los de origen fósil, por medio de la utilización de especies vegetales permitidas.

Esta materia prima orgánica sirve de fuente de ingreso para la economía familiar, como es el caso de la piña; el kupay es un árbol que crece en zonas húmedas y puede ser utilizado para reforestar y a la vez extraer su resina, para cuya obtención no se requiere el talado del mismo.

Es posible demostrar la viabilidad del proyecto para obtener biocombustible a partir de estas materias primas para su utilización en los motores diesel.

## JUSTIFICACIÓN

Ante los daños producidos por los combustibles de origen fósil a la atmósfera, nos propusimos desarrollar este proyecto para encontrar una alternativa energética renovable de origen vegetal y obtener biocombustible a partir de la piña y el kupay, y disminuir así la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar técnicas que permitan la obtención de biocombustible para sustituir los de origen fósil, por medio de la utilización de especies vegetales permitidas.



## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Conocer las propiedades del kupay y la piña para la elaboración de biocombustible.
- Aplicar técnicas que permitan elaborar aceite a partir de kupay.
- Aplicar técnicas que permitan elaborar alcohol a partir de la piña.
- Desarrollar técnicas que permitan obtener biodiesel a partir del aceite de kupay y alcohol de piña.
- Comparar costos de producción del biodiesel con respecto al combustible convencional.
- Analizar ventajas de la utilización de este biodiesel.

## BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Debido a la alta contaminación ambiental producto de la utilización de combustibles derivados del petróleo y viendo la necesidad de lograr sustitutos de estos combustibles fósiles, nos abocamos a la elaboración de este proyecto considerando que los biocombustibles reducen la emisión de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Además, como estos elementos son recursos naturales del país, consideramos importante su aprovechamiento.

## PLANTEO DEL PROBLEMA

¿Pueden el biocombustible obtenido de la resina del kupay y el etanol de la piña sustituir al diesel de origen fósil?

## HIPÓTESIS

El biocombustible es una alternativa ecológica y económicamente viable para la sustitución del combustible de origen fósil a partir de la resina del kupay mezclado con el etanol obtenido de la piña.

## VARIABLES

Dependiente  
Biocombustible.

Independiente  
Planta de kupay y fruta de la piña.

Interviniente  
Los procedimientos de la elaboración del aceite, alcohol y biodiesel.

# CAPÍTULO I

## KUPAY



Es una especie típica de los bosques bajos, bosques de los campos naturales y bosques ribereños. Se le encuentra en toda la región Oriental, pero con mayor frecuencia en la cuenca del río Paraguay. Abunda en las márgenes de los ríos Jejui, Capibara, Tebicuari, Arroyo Hondo, Arroyo Tobaty, río Corrientes etc. Prefiere suelos livianos, arenosos, se desarrolla en menor escala en suelos arcillosos. En zonas de tierras arenosas blancas, como en las márgenes del río Corrientes en Curupayty, es muy abundante. En los sitios donde abunda en laurel hu y el guavirá pyta, se encuentra esta especie con bastante frecuencia. Prefiere suelos húmedos pero no sin drenaje, ni tampoco tierras inundables. En el departamento Cordillera es común encontrar esta especie sobre suelos pardo-rojizos con un pH 4 de alta acidez.

Es un árbol mediano, que alcanza alturas de hasta 28 metros y un DAP (diámetro a la altura de pecho) de 50 a 120 centímetros aproximadamente. Los fustes son rectos, cilíndricos y a veces algo torcidos en zonas húmedas. En zonas de buen suelo alcanza hasta 15 metros de fuste.

Es un árbol que alcanza 50 cm de diámetro y poco ramificado. Sus hojas son de color verde y pinnadas a pares, presentan un par de folíolos en *Cofficinalisy* dos o tres en *C. pubiflora*. Las flores son de color blanco y se agrupan en racimos terminales. El fruto es una legumbre con una sola semilla.

### Sinónimos

*Copaifera reticulata*, *Copaifera langsdorfii*, *Copaifera canime* y *Copaifera pubiflora*.

## Propiedades

- El aceite es laxante, diurético y estimulante.
- Se utiliza para el tratamiento de procesos inflamatorios, hemorroides, cistitis y diarreas crónicas.
- Por su efecto balsámico se usa contra catarrros y bronquitis.
- Si se toman grandes dosis es irritante.



Aunque no es probable que se convierta en una fuente significativa de gasoil en los países de clima templado, en los trópicos las plantaciones de *Copaifera* podrían producir hasta 50 barriles de combustible al año. Otras plantas como la *Euphorbia*, producen hasta 10 barriles por acre (4.046,873 m<sup>2</sup>) en el norte de California.



La madera del árbol es un panal de una red de cavidades conectadas, en donde se forma la oleorresina. Para aprovechar la extracción de la oleorresina del árbol se debe colocar un depósito de drenaje de forma hueca cerca de su base, se realiza un corte hacia adentro y hacia abajo en el centro del tronco. Las cavidades que contienen la oleorresina gradualmente se dirigen hacia los pozos excavados en el árbol para la extracción. Este proceso se repite varias veces durante la temporada de extracción. Cuando es obtenido, el aceite de kupy (copaiba) es delgado y claro, pero con el envejecimiento se convierte en espeso y adquiere un tinte amarillento.

Puede ser explotado al igual que los árboles de caucho, pero en lugar de látex de caucho, este árbol da un diesel natural. No es necesario ningún complejo de refinamiento, por lo que una vez que se haya filtrado, puede ser utilizado directamente en un motor diesel de tractor o camión. Un solo árbol puede utilizarse para producir combustibles, por espacio de 70 años. Al parecer, la única desventaja es la forma particular que presenta el diesel, el cual tiene que ser usado dentro de los tres meses de extracción.



El árbol produce un aceite que se puede extraer, filtrar y ser utilizado para mover vehículos y maquinaria agrícola. Se estima que una hectárea de cultivo puede producir

suficiente combustible para el uso, en promedio, de una granja tamaño familiar. Al realizar una sección transversal del tronco, esta muestra que los hidrocarburos se reúnen por medio de capilares finos hacia el centro del árbol. Según un estudioso de apellido Calvin, se podría aumentar el rendimiento en la obtención de la oleoresina realizando perforaciones adicionales. En la zona de estudio, en una hectárea contabilizamos aproximadamente 129 árboles maduros, que por medio de cálculos estimativos, podría ser capaz de producir el equivalente a 50 barriles de combustible al año.

## PIÑA



Familia: *Bromeliaceae*.

Nombre científico: *Ananas sativus* (Lindl) Schult.

Origen: Zonas tropicales de Brasil.

Planta: Vivaz con una base formada por la unión compacta de varias hojas formando una roseta. De las axilas de las hojas pueden surgir retoños con pequeñas rosetas basales, que

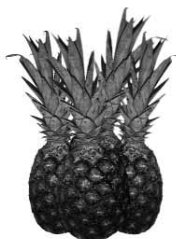
facilitan la reproducción vegetativa de la planta.

Tallo: Después de 1-2 años crece longitudinalmente el tallo y forma en el extremo una inflorescencia.

Hojas: Espinosas que miden 30-100 cm de largo.

Flores: De color rosa y tres pétalos que crecen en las axilas de unas brácteas apuntadas, de ovario hipogino. Son numerosas y se agrupan en inflorescencias en espiga de unos 30 cm de longitud y de tallo engrosado.

Fruto: Las flores dan fruto sin necesidad de fecundación y del ovario hipogino se desarrollan unos frutos en forma de baya, que conjuntamente con el eje de la inflorescencia y las brácteas, dan lugar a una infrutescencia carnosa (sincarpio). En la superficie de la infrutescencia se ven únicamente las cubiertas cuadradas y aplanadas de los frutos individuales.



Se emplea además para eliminar parásitos intestinales en los niños. Para evitar la tos persistente, se calienta medio vaso de zumo de piña, se le agrega media taza de agua y dos cucharadas de miel de abeja.

En Paraguay, en la ciudad de Arroyos y Esteros del departamento de Cordillera, existe una asociación de productores denominada



“6 de Enero”, que cuenta con los vehículos para permitir la salida del producto desde la misma finca agrícola hasta un centro de comercialización. Como una metodología de trabajo, el comité de producción decidió la cosecha de la piña orgánica cuando existan solamente pedidos de los clientes. El precio de cada cajón de piña surtida asciende a 20 mil guaraníes en las fincas. En una caja pueden entrar 18 a 20 unidades de frutas, dependiendo del tamaño.

Es importante señalar igualmente que el comité de producción “6 de Enero” cuenta con un campo experimental de una hectárea, donde se viene cultivando la piña denominada brasilera, también de origen orgánico. La piña puede ser cultivada durante todo el año, toda vez que el suelo cuente con la humedad necesaria; esto significa que la época óptima para la plantación abarca desde los meses de abril, mayo y junio. Pasados estos meses, no es recomendable llevar adelante el cultivo, ya que el calor podría afectar la producción y el rendimiento.

#### ALCOHOL

El alcohol es otro combustible fácil de obtener mediante la fermentación de los azúcares de las plantas con almidón (patata, mandioca, cereales...) y sacarosa (remolacha, caña de azúcar y sorgo azucarado). Las plantas productoras de este tipo, se pueden renovar continuamente y son de gran producción. Se pueden convertir fácilmente en combustibles y los deshechos también son aprovechables, en forma de materiales compuestos químicos.

#### PRODUCCIÓN

El bioetanol es un alcohol producido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los vegetales. Se trata de un combustible con alto poder energético. En la actualidad, el interés se ha centrado en su menor impacto medioambiental. La combustión de bioetanol produce el mismo CO<sub>2</sub> que absorbió la planta en su crecimiento, con un equilibrio entre emisiones y la captura de este gas.

Según los cálculos de la Cancillería de Territorio, si en 2017 el 12% del parque automovilístico consume bioetanol, las reducciones de las emisiones de CO<sub>2</sub> sería de 0,65 millones de toneladas, un 15% del total.

En 2037, con un 40% del consumo procedente de los biocombustibles, los ahorros en emisión superarían el 45% del total (2,15 millones de toneladas). Si todo el parque utilizara este alcohol, las reducciones llegarían al 90%.

## BIOCOMBUSTIBLE

Es cualquier combustible sólido, líquido o gaseoso producido a partir de materia orgánica. Se produce directamente a partir de plantas o indirectamente a partir de desechos industriales, comerciales, domésticos o agrícolas. Hay tres métodos principales para el desarrollo de biocombustibles: quemar desechos orgánicos secos (como basuras domésticas, desechos industriales y agrícolas, paja, madera y turba); la fermentación de desechos húmedos (como excrementos de animales) en ausencia de oxígeno para producir biogás (que contiene más de un 60% de metano) o la fermentación de azúcar de caña o cereales para producir alcohol y ésteres; y las plantaciones forestales (que producen bosques de crecimiento rápido, cuya madera se utiliza como combustible).

Cuando Diesel empezó con sus experimentos, uno de los primeros combustibles que usó fue aceite de cacahuete (anteriormente lo intentó con polvo de carbón y no le funcionaba). Los aceites vegetales como la soja, la palma y otros, mezclados con gasoil e incluso solos, convenientemente tratados, sirven perfectamente para un motor de este tipo, también puede sacarse biogasoil de plantas como la *Copaifera langsdorfii* de Brasil, Paraguay, Venezuela y la cuenca del Amazonas (en estos paraísos de la naturaleza, se dan otras plantas productoras de biohidrocarburos) o bien se obtiene indirectamente, de plantas productoras de caucho y gutapercha (con lo que se fabrica todo tipo de gomas para pelotas, elásticos para el pelo, etc.). Este árbol puede producir entre 20 a 30 litros cada seis meses y aproximadamente treinta barriles al año. La producción de este tipo de biocombustible se está mejorando continuamente, llegando incluso a ser mayor y más económica que la producción del crudo tradicional. Ya al final de la década de los setenta, se producían unos 22 barriles por hectárea/año a unos 20 dólares barril, siendo en esa época el precio del petróleo de unos 25-45 dólares por barril. En Okinawa se ha llegado a los 50 barriles hectárea/año. Los gases expulsados por estos motores apenas tienen dióxido de carbono.

## Algunas de las ventajas de los biocombustibles

	100% Biodiesel	Diesel + 20% Biodiesel
<b>Emisiones sometidas a reglamentación</b>		
Hidrocarburos no quemados	-67%	-20%
Monóxido de carbono	- 48%	-12%
Partículas	-47%	-12%
Nox	+10%	+2%
<b>Emisiones no sometidas a reglamentación</b>		
Sulfatos	-100%	-20%
PAH (hidrocarburos y aromáticos policíclicos)	-80%	-13%
Hidrocarburos susceptibles de producir ozono	-50%	-10%

- Compatibilidad con la mayoría de motores diesel actualmente comercializados.
- No contiene azufre (reducción de las emisiones de óxido de azufre).
- Bajo contenido en hidrocarburos aromáticos (componentes cancerígenos).
- Combustible biodegradable y menos tóxico que el petróleo.
- Condiciones de almacenamiento más seguras (punto de inflamación 100 °C más elevado que el combustible diesel).
- Producción a partir de una fuente renovable.

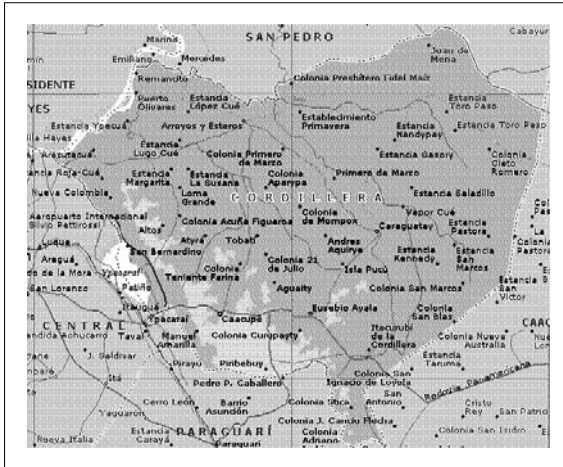
## CAPÍTULO II

### DISEÑO METODOLÓGICO

La metodología utilizada es explorativa, práctica y experimental

- Es explorativa: se investiga a través de materiales escritos, imágenes y páginas *web*.
- Es práctica: con aplicaciones de técnicas experimentales buscando obtener los mejores resultados.
- Experimental: la metodología experimental se aplicó utilizando los reactivos y procedimientos descritos en este capítulo.

## ZONA DE ESTUDIO



La zona de mayor producción de piña del Paraguay es el departamento de Cordillera, con una producción anual de 3.000 toneladas aproximadamente, así como la localización de varios ejemplares de Kupay (*Copaifera langsdorfii*) en Emboscada, ciudad perteneciente al departamento de Cordillera.

## LA OBSERVACIÓN

La planta de kupay que observamos tiene la corteza de color roja, pertenece a la familia *leguminosae* y es la especie *Copaifera langsdorfii*. Se encuentra específicamente en la ciudad de Emboscada, en el barrio San Cayetano.

## LA CLASIFICACIÓN

Existen dos tipos de kupay:

- Kupay morotí de la especie *Copaifera officinalis*
- Kupay Pytá de la especie *Copaifera langsdorfii*, por la cual optamos, ya que se encuentra en abundancia en esa región.

## LA EXPERIMENTACIÓN

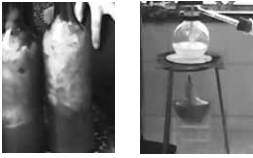
### OBTENCIÓN DEL ALCOHOL DE PIÑA.

#### Materiales

- 1 piña mediana (750 g a 850 g)
- 1,5 litros de agua
- 3 botellas de 750 ml c/u
- Soporte universal
- Condensador
- Tela de amianto
- Balón de destilación
- Mechero de alcohol
- Vaso de precipitado
- Termómetro
- Matraz



### Procedimiento



Se corta la piña en pequeños pedazos, se separa la cáscara de la pulpa y ambos se dejan fermentar en las botellas con 0,5 litros de agua en cada una durante quince días. Al obtener el fermento de la pulpa y cáscara de la piña se procede a la destilación del mismo utilizando el equipo de destilación (matraz, condensador, mechero, etc.). Al destilar el fermento se obtiene alcohol hidratado y vinaza. El alcohol hidratado se vuelve a destilar para obtener alcohol absoluto o anhidro.

### Resultados obtenidos



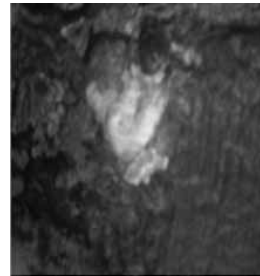
De cada 250 ml de fermento se obtiene 165 ml de alcohol hidratado y 60 ml de vinaza.

De cada 500 ml de alcohol hidratado se obtiene 350 ml de alcohol anhidro.

## ACEITE

### Materiales

- Árbol de kupay (*Copaifera langsdorffii*)
- Martillo
- Varilla de hierro
- Recipientes de vidrio
- Colador



### Procedimiento



Para obtener el aceite se utiliza el martillo y la varilla para perforar el tronco del árbol; al hacer esto el aceite emana en forma natural del agujero hecho en el tronco. Se recolecta el aceite en los recipientes y luego se utiliza el colador para separar las partículas que pueda contener. El aceite de kupay no necesita ser refinado para posteriormente ser utilizado en la elaboración del biodiesel.

### Resultados obtenidos

De cada árbol es posible extraer de 20 a 30 litros cada seis meses y 0,17 litros diarios.

## BIODIESEL

### Materiales

- Licuadora
- 1000 ml de aceite obtenido de kupay (*Copaifera langsdorffii*)
- 200 ml de etanol (obtenido de la piña)
- 3,5 de hidróxido (catalizador)
- Equipo de decantación
- Vaso de precipitado

### Procedimientos



Se mezclan el aceite con el etanol y el catalizador, el biodiesel se obtiene mediante un proceso químico denominado transesterificación catalítica de glicéridos, en el cual se hace reaccionar el aceite vegetal, en este caso del kupay, con un alcohol de bajo peso molecular (etanol obtenido de la piña), en presencia de un catalizador adecuado, a baja presión y temperatura.

### Resultados obtenidos

Como consecuencia de la reacción se genera biodiesel con un rendimiento de conversión del 98% y, como subproducto principal, glicerina.

## POSIBLES VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

### VENTAJAS

Los materiales utilizados para la producción de biodiesel son recursos disponibles en muchas regiones de nuestro país.

Obtención de biodiesel a partir de los materiales propuestos para la elaboración.

### DESVENTAJAS

Se puede presentar como desventaja la necesidad de producción a gran escala de algunas materias primas, como el kupay (*Copaifera langsdorffii*), puesto que necesita de condiciones húmedas para su crecimiento y desarrollo adecuado.

## FACTIBILIDAD Y COSTO

### ANTECEDENTES

Durante los últimos años se ha estudiado la posibilidad de utilizar el biodiesel como sustituto del combustible fósil y así reducir los daños producidos, como la lluvia ácida o el efecto invernadero producto del CO<sub>2</sub> liberado durante la combustión de estos combustibles. Estos antecedentes sirvieron como impulso para la elaboración de este proyecto, utilizando recursos naturales disponibles en nuestro país y en varias regiones del Mercosur, puesto que la piña es una fruta de origen tropical y el kupay se encuentra en zonas húmedas.

El proyecto se inició con dos alumnos de tercero de la especialidad de informática y una profesora tutora. Se buscaron alternativas para la elaboración de biodiesel hasta concluir en los materiales citados anteriormente. Se obtuvieron los resultados esperados en el laboratorio del colegio Nacional Asunción Escalada en la obtención del etanol de la piña que posteriormente sería mezclado con el aceite de kupay (*Copaifera langsdorffii*) para la elaboración del biodiesel.

Con la elaboración de este proyecto nos propusimos desarrollar una nueva alternativa para la producción de este diesel vegetal. Nuestra expectativa para llevar adelante la aplicación y ejecución de este proyecto, se basa en la esperanza del apoyo de instituciones o entidades que puedan apoyar este emprendimiento.

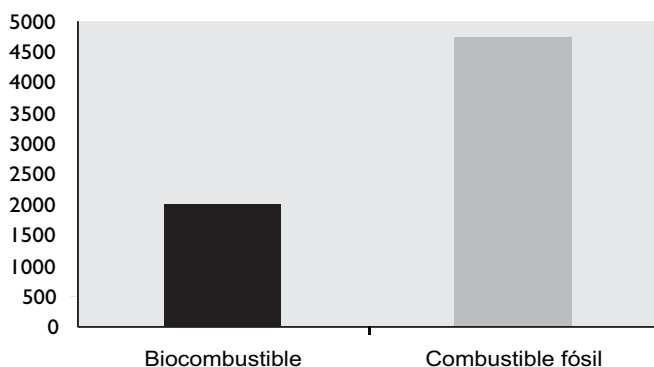
### COSTO

Para la elaboración de este proyecto se tuvieron los siguientes gastos:

Aceite de kupay	2.000 guaraníes/litro
Alcohol	3.500 guaraníes/litro
Catalizador NaOH	21 guaraníes 3,5 gramos *
Costo directo	
Alcohol	700 guaraníes
Aceite	2.000 guaraníes
Catalizador	21 guaraníes
Total:	2.721 guaraníes

Costo Indirecto	
Electricidad	544 guaraníes
Mano de obra	
Costo total de producción:	3.265 guaraníes/litro
Glicerina obtenida (150 g)	1.250 guaraníes
Costo final:	2.015 guaraníes

Comparación de precios



## CONCLUSIÓN

La metodología utilizada permitió demostrar nuestra hipótesis sobre el biocombustible elaborado a partir del etanol de la piña y el aceite de kupay, y se puede afirmar que es una alternativa ecológica y económicamente viable para la sustitución del combustible de origen fósil, puesto que el costo de su producción es menor al del diesel fósil: solo 2.015 guaraníes/litro, o sea US\$ 0,50 aproximadamente.

Los experimentos de laboratorio arrojaron los resultados esperados, siendo posible la producción de biodiesel con técnicas apropiadas y así sustituir los de origen fósil, por medio de la utilización de especies vegetales permitidas.

El biodiesel obtenido es posible utilizarlo en cualquier motor diesel.

---

\* 21 guaraníes es el costo de 3,5 gramos de dicho reactivo en el proceso.

## BIBLIOGRAFÍA

BRACK, W.; WEIK, J. H. El Bosque nativo del Paraguay: riqueza subestimada. *Revista del Ministerio de Agricultura y Ganadería*, n. 15, p. 128-132, may. 1993.

EL CENTRO DE TESIS, DOCUMENTOS, PUBLICACIONES Y RECURSOS EDUCATIVOS MÁS AMPLIO DE LA RED. *Monografías*. Disponible en: <<http://www.monografias.com>>.

MATA KUERA, N. Y.; LÓPEZ, J. A. *Árboles comunes del Paraguay*. Asunción: Servicio Forestal Nacional, Ministerio de Agricultura y Ganadería, oct. 2002. p. 195-197.

PARAGUAY. Ministerio de Agricultura y Ganadería. *Revista del Ministerio de Agricultura y Ganadería*. Asunción: Revista del Ministerio de Agricultura y Ganadería, [s.d.]. p. 58

JIMÉNEZ DE CÉSPEDES, C. M.; CORONEL DE VUYK, A. *Proyectos innovadores exitosos*. Asunción: [s.n.], 2008.

WIKIPEDIA. Disponible en: <<http://www.wikipedia.org/>>.

# CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO

---

## 1º LUGAR

*Autor:*

Felipe Nunes Linhares, 21 anos, aluno do 7º semestre do curso de Engenharia Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro

*Professora-Orientadora:* Cristina Russi Guimarães Furtado, 43 anos

*País:* Brasil

**COMPATIBILIDADE ENTRE BIODIESEL BRASILEIRO  
DE MAMONA E BORRACHA UTILIZADA NA  
INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

# COMPATIBILIDADE ENTRE BIODIESEL BRASILEIRO DE MAMONA E BORRACHA UTILIZADA NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

## RESUMO

Com a atual preocupação em reduzir a emissão de poluentes na atmosfera, causada em grande parte por automóveis, combustíveis de origem fóssil estão sendo substituídos por outros oriundos de fontes renováveis e menos poluentes. Estudos sugerem que é possível substituir o diesel proveniente do petróleo pelo biodiesel, que pode ser derivado de diversas fontes vegetais como a soja e a mamona. No Brasil foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que visa estimular a produção de forma sustentável e o uso de biodiesel. Atual lei federal obriga a adição de biodiesel ao diesel comum comercializado no país ao consumidor final. O governo federal tem incentivado a produção de biodiesel a partir do óleo da mamona. Contudo, devido ao fato de o biodiesel ser melhor solvente do que o diesel comum e o óleo de mamona possuir características singulares, deve-se averiguar a compatibilidade desse novo combustível com materiais utilizados na indústria automotiva, principalmente artefatos poliméricos presentes nos veículos. O copolímero de butadieno e acrilonitrila (NBR), também conhecido como borracha nitrílica, é a principal matéria-prima de mangueiras, selo e gaxetas que estão em constante contato com combustíveis devido a sua alta polaridade, o que lhe confere alta resistência a solventes orgânicos e a hidrocarbonetos apolares. Neste trabalho, foi averiguada, então, a compatibilidade de três amostras de borracha nitrílica com biodiesel puro e diluído em diesel derivado de óleo de mamona.

## INTRODUÇÃO

### MOTIVAÇÃO AMBIENTAL PARA O USO DO BIODIESEL

A preservação ambiental, nos últimos anos, tem sido amplamente discutida e grandes esforços estão sendo feitos com o intuito de minimizar os efeitos destrutivos causados pela sociedade ao meio ambiente. Entre essas ações prejudiciais, pode ser destacada a emissão de gases causadores do efeito estufa (AKPINAR, 2009). Atualmente, os Prêmios Nobel da Paz em 2007 (THE NOBEL FOUNDATION, 2008) – o ex vice-presidente dos Estados Unidos, Al Gore, e o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas da ONU (IPCC, sigla em inglês) – enfatizam a importância da geração de ações concretas com intuito de reduzir a produção e a emissão desses gases, para que se possa garantir a manutenção da qualidade de vida do planeta.

Grande parte da energia consumida no mundo é proveniente de combustíveis fósseis, não-renováveis, sendo os derivados do petróleo os mais utilizados (FERRARI, 2005; DERMIBAS, 2008), e os principais responsáveis pela geração dos gases do efeito estufa (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>). O óleo diesel derivado do petróleo é o principal combustível utilizado nos veículos de transporte de carga no Brasil. Devido a sua alta eficiência, porém, a alta emissão de gases poluidores é um de seus grandes inconvenientes (KOZERSKI; HESS, 2006; RIBEIRO, 2007).

Arelada à questão ambiental, a econômica é, também, preocupante. Nos últimos meses o preço do barril de petróleo tem aumentado constantemente, já tendo superado, inclusive, a marca dos US\$ 120,00.

Desse modo, torna-se urgente a busca por fontes alternativas para geração de energia (combustível). O biodiesel surge, então, como solução economicamente viável e ambientalmente amigável (MENEHETTI, 2006) para um dos problemas enfrentados pelo mundo.

### ASPECTOS HISTÓRICOS

Os motores de ignição por compressão (diesel) foram desenvolvidos por Rudolph Diesel e fabricados para utilizar óleos vegetais. No ano de 1900, em Paris, o inventor conseguiu que seu motor funcionasse por algumas horas com óleo de amendoim (BOZBAS, 2008).

O combustível especificado como óleo diesel somente surgiu com o advento de motores a diesel de injeção direta, sem pré-câmara. A disseminação desses motores ocorreu na década de 1950 com a forte motivação de maior rendimento resultando em baixo consumo.



Com a evolução dos motores não foi mais possível a utilização direta de óleo *in natura* como combustível (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007) devido às suas propriedades físico-químicas (alta viscosidade e baixa volatilidade).

Vários processos para contornar esse problema têm sido estudados, sendo a transesterificação o que mais tem se mostrado promissor (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; VASUDEVAN; BRIGGS, 2008). O que resulta em um combustível com características semelhantes ao óleo diesel derivado do petróleo.

Inicialmente estudada na Bélgica, a primeira patente relatando a transesterificação de óleos vegetais surgiu em 1937. Chavanne, considerado o inventor do biodiesel e detentor de tal patente, relatou diversos testes realizados em larga escala com caminhões utilizando biodiesel (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Historicamente, o uso como combustível de óleos vegetais e derivados foi rapidamente superado pelo uso de diesel derivado do petróleo por fatores tanto econômicos quanto técnicos. Àquela época, aspectos ambientais não foram considerados relevantes.

Com a crise do petróleo nas décadas de 1970 e de 1980, novas pesquisas surgiram na busca por novas fontes renováveis de combustível.

Durante a crise, foi criado no Brasil, pelo governo federal, o programa ProÁlcool, que visava estimular a produção de álcool etílico para ser utilizado como combustível automotivo e, assim, diminuir as importações de petróleo (MOURA, 2004; POUSA, 2007).

Atualmente o país conta com o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que visa implementar a produção e o uso do biodiesel de forma sustentável, com foco na inclusão social e na geração de emprego e de renda (REVISTA BIODIESELBR, s.d.).

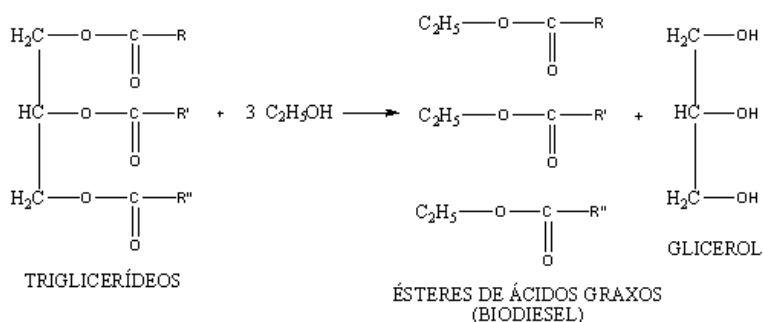
#### SÍNTESE DO BIODIESEL E FONTES VEGETAIS UTILIZADAS

Óleos vegetais são constituídos por triglicerídeos, que são ésteres formados por glicerol e por três ácidos graxos. Pode-se encontrar também em sua composição mono e diglicerídeos e ácidos graxos livres. Os diferentes ácidos presentes e as proporções em que são encontrados variam de acordo com a fonte vegetal da qual o óleo foi obtido (BIODIESEL, s.d.).

A transesterificação (Figura 1) consiste na reação dos glicerídeos e dos ácidos livres com um álcool de cadeia pequena (etanol ou metanol) na

presença de um catalisador básico ou ácido, gerando como produtos o glicerol e um monoalquil éster, o biodiesel. Industrialmente é preferida a catálise básica por utilizar compostos menos corrosivos e pelo fato de a reação ocorrer de forma mais rápida. Estudos recentes (FARIA, 2002; RANGANATHAN, 2008) também propõem a utilização de catálise enzimática. No Brasil, utiliza-se principalmente o etanol derivado da cana-de-açúcar, devido ao baixo custo e à grande disponibilidade.

Figura 1 – Reação de transesterificação de triglicerídeo de ácidos graxos



(Fonte: FROEHNER, 2007)

O biodiesel é, então, um combustível oriundo de fontes renováveis, biodegradável, livre de enxofre, de compostos aromáticos e de metais (BOZBAS, 2008; VASUDEVAN; BRIGGS, 2008; CONCEIÇÃO, 2007 ; DERMIBAS, 2007) com características semelhantes ao diesel comum. Pode ser obtido a partir do óleo de soja (FERRARI, 2005), de dendê (palma) (TRAKARNPRUK; PORNTANGJITLIKIT, 2007), de mamona (SCHOLZ; DA SILVA, 2008), dentre outras fontes.

A soja, uma das principais fontes de óleo vegetal no mundo, é largamente produzida em várias partes do mundo como no Brasil, nos Estados Unidos, na Argentina e na China. Foi uma das grandes responsáveis pela modernização do campo no Brasil (POUSA, 2007). Seu óleo possui propriedades muito semelhantes às do óleo diesel, com um número de cetano de 51-58 e poder calorífico de 35 MJ/kg (SHAHID; JAMAL, 2007).

O dendê é mundialmente muito pouco utilizado para produção de biodiesel, porém é o fruto que apresenta maior rendimento (quantidade de óleo por hectare de plantação) (FERRARI, 2005; POUSA, 2007;

TRAKARNPRUK; PORNTANGJITLIKIT, 2007). Seu óleo pode ainda ser utilizado na indústria alimentícia e cosmética.

A produção de mamona recebe grande destaque devido ao grande incentivo por parte do governo brasileiro.

#### O BIODIESEL DE MAMONA

O cultivo da mamoneira (Figura 2) é realizado praticamente todo de forma industrial e feito com base no óleo contido na semente da mamona (COSTA, 2004; EMBRAPA, s.d.), sendo Índia, China e Brasil os principais produtores mundiais.



Figura 2 – Mamoneira

(Fonte: SCHOLZ; DA SILVA., 2008)

O óleo de mamona é constituído (Tabela 1) majoritariamente de derivados do ácido ricinoléico, que possui um grupo hidroxila em sua estrutura (Figura 3), isso permite que possua aplicações variadas na indústria e implica características singulares como alta viscosidade, alta polaridade e alta solubilidade em álcool.

Tabela 1 – Composição do óleo mamona

Ácidos graxos	Número de carbonos	%
Ricinoléico	C18:1 (9); OH (12)	80,5
Linoléico	C18:2 (9,12)	4,2
Oléico	C18:1 (9)	3,0
Palmítico	C16:0	1,0

Tabela 1 – Composição do óleo mamona (conclusão)

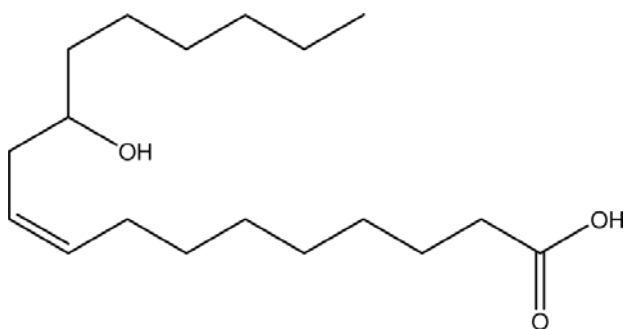
Ácidos graxos	Número de carbonos	%
Esteárico	C18:0	1,0
9,10-di-hidróxido-esteárico	C18:0; OH (9,10)	0,7
Eicosanóico	C20:0	0,3
Linolênico	C18:3 (9,12,15)	0,3

Fonte: COSTA, H. M., 2004

O biodiesel obtido do óleo de mamona possui alto poder calorífico e alto número de cetano. É produzido também com menores custos devido à sua solubilidade em álcool e ao fato de a reação de transesterificação acontecer à temperatura ambiente (CONCEIÇÃO, 2007).

Vale ressaltar também que o combustível final possui, assim como seu óleo, alta viscosidade e alta densidade. O processo de purificação normalmente empregado na produção de biodiesel – lavagens com soluções aquosas – é dificultado, pois há formação de emulsão. Contudo o biodiesel de mamona apresenta bom poder lubrificante, o que pode justificar seu uso, ainda que diluído. No Brasil, a produção do óleo alcançou, em 2001, a marca de 51 mil toneladas (EMBRAPA, s.d.).

Figura 3 – Estrutura do ácido ricinoléico (12-hidroxi-*cis*-9-octadecenóico)



Fonte: (EMBRAPA, s.d.)

## O BIODIESEL NO BRASIL

Segundo a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005 (BRASIL, s.d.), desde 1º de janeiro de 2008 tornou-se obrigatória no país a adição de dois por cento em volume de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, sendo que em 2013 esse percentual será aumentado para cinco por cento em volume.

No Brasil, o PNPB possui como principais diretrizes: implementar um programa sustentável; garantir preços competitivos, qualidade e suprimento; produzir biodiesel a partir de diferentes fontes e em diferentes regiões (REVISTA BIODIESELBR, s.d.).

O programa visa privilegiar as características de cada região, de acordo com a disponibilidade de matérias-primas e as necessidades de desenvolvimento regional (Tabela 2).

Tabela 2 – Motivações regionais para produção de biodiesel

Região	Motivações
Norte	Aproveitamento das espécies locais (dendê, babaçu etc.) Geração de energia elétrica em áreas remotas e de difícil acesso
Centro-Oeste	Aproveitamento local da soja
Nordeste	Produção de mamona por meio de agricultura familiar Promoção de políticas públicas de inclusão social
Sul e Sudeste	Melhoramento da qualidade do ar nas grandes cidades com a diminuição das emissões do diesel

(Fonte: ABREU, 2006)

As regras tributárias para o biodiesel determinam que os tributos sejam cobrados uma única vez para o produtor industrial, sendo o valor igual ao da produção do diesel de petróleo.

Com consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel, o Brasil possui potencial de mercado de 800 milhões de litros anuais de biodiesel (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007; MOURA, 2004). No ano de 2007 a produção atingiu o volume de 402 milhões de litros e até maio de 2008 a produção já superava os 350 milhões de litros.

A médio prazo, o biodiesel deve somar-se ao álcool como fonte de energia renovável que o Brasil pode oferecer à comunidade mundial como fonte de divisas para o país e contribuir para a diminuição da chamada “petrodependência” (REVISTA BIODIESELBR, s.d.), que em 2002 gerou um gasto de US\$ 1,2 bilhão com a importação de óleo diesel.

#### A INSERÇÃO DE UM NOVO COMBUSTÍVEL

Diante de todas as razões expostas, o biodiesel se apresenta adequado para substituir o diesel derivado do petróleo, porém deve-se destacar a importância de verificar a compatibilidade desse novo combustível com os materiais utilizados hoje na indústria automotiva (SCHOLZ; DA SILVA, 2008; AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, s.d.), pois devido a sua composição, o biodiesel pode ser considerado melhor solvente do que o diesel comum.

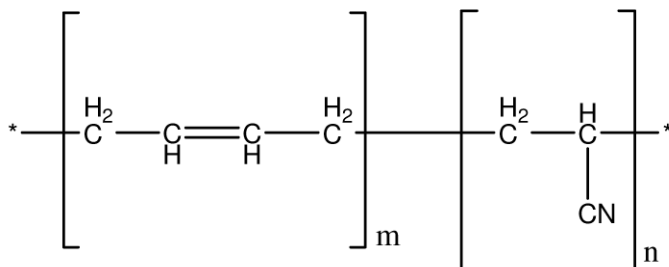
Nos veículos atuais são utilizados materiais de origem metálica e polimérica. Entre os polímeros utilizados podem ser citados: o copolímero de butadieno-estireno (SBR), o polibutadieno (BR), o copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR) e a borracha acrílica (ACM).

#### Características dos elastômeros usados na indústria automobilística

O BR e o SBR são bastante utilizados em automóveis e na fabricação de pneus (ROCHA, 2007; WHITE, 2007). O polibutadieno possui também aplicações em modificações de plásticos, na fabricação de solados e de calçados (WHITE, 2007; BORRACHA ATUAL, s.d.).

O NBR, também conhecido como borracha nitrílica, possui alta polaridade e, assim, alta resistência a óleos e a solventes orgânicos apolares. Com essas características, é muito utilizado como matéria-prima de artefatos como mangueiras, selos e gaxetas, que estão em constante contato com combustíveis. Essa alta polaridade é atribuída à presença do grupo funcional nitrila (Figura 4). O aumento do teor desse grupo, além de aumentar a resistência a hidrocarbonetos aumenta também a resistência mecânica, contudo diminui a elasticidade e a flexibilidade do elastômero (ROCHA, 2007; PASSADOR, 2006; IOZZI, 2004).

Figura 4 – Estrutura do copolímero de butadieno e acrilonitrila



A borracha acrílica possui, assim como a borracha nitrílica, boa resistência a óleos e também excelente resistência ao calor, porém, como desvantagem, não possui boas propriedades mecânicas (WOOTTHIKANOKKHAN; TUNJONGNAWIN, 2003).

Trakarnpruk e Porntangitlikit (2007) pesquisaram o comportamento de alguns elastômeros após contato com uma mistura de 10% em volume de biodiesel/diesel oriundo de óleo de dendê tailandês. Foram testados seis tipos de elastômeros: NBR, HNBR, NBR/PVC, borracha acrílica, elastômeros fluorados (co-FKM e ter-FKM). Foram verificadas somente pequenas variações nas propriedades físico-mecânicas (alongamento na ruptura, resistência à tração e dureza), que não comprometem sua utilização.

Verificam-se, entretanto, poucos estudos publicados no Brasil e no Mercosul na área de compatibilidade de biodiesel produzido na região com materiais da indústria automotiva.

## OBJETIVOS

Devido à ausência de publicações relacionadas com a compatibilidade de elastômeros com o biodiesel produzido no Brasil, neste trabalho foram realizados testes a fim de avaliar a compatibilidade da borracha nitrílica, um importante elastômero utilizado em peças nos veículos, com biodiesel brasileiro oriundo de mamona. Foram testados o biodiesel puro (B100) e uma mistura biodiesel/diesel 2% em volume (B2), vendida atualmente em postos de gasolina no Rio de Janeiro. Utilizaram-se três amostras de borracha nitrílica com diferentes teores de acrilonitrila (28%, 33% e 45%).

## TÉCNICAS UTILIZADAS

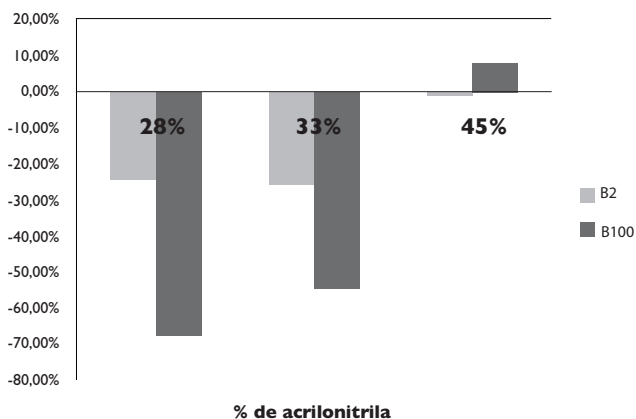
As amostras de borracha nitrilica foram processadas segundo a norma ASTM D3187. A mistura final obtida foi separada e dividida em tamanho específico para ser vulcanizada. Corpos de prova foram preparados para a realização dos ensaios físico-mecânicos de tração (ASTM D412), de rasgo (ASTM 624), de dureza (ASTM D2240) e de abrasão (DIN 53516). Os testes foram realizados antes e após imersão nos combustíveis. A imersão seguiu a metodologia da norma ASTM D471.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E A LONGAMENTO NA RUPTURA

Após imersão em biodiesel diluído (B2), foi observada queda nos valores de alongamento na ruptura (Figura 5) e de resistência à tração (Figura 6) para os três tipos de borracha testados. No trabalho de Trakarnpruk e Porntangjitlikit, já citado anteriormente, esse comportamento foi encontrado e justificado pelo fato de o biodiesel atuar como solvente, assim, ao ser absorvido pelo elastômero diminui o entrelaçamento das cadeias poliméricas.

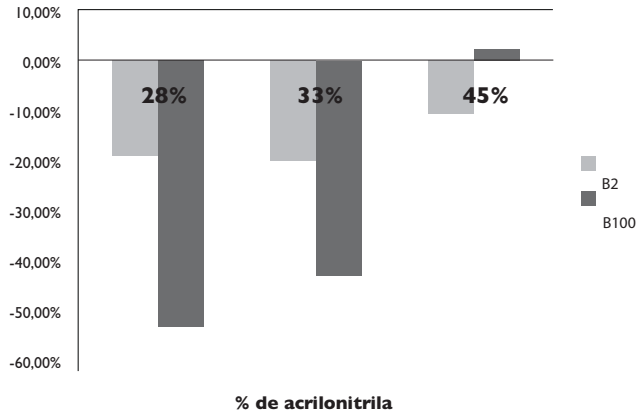
Figura 5 – Variação percentual do alongamento na ruptura das amostras de NBR após imersão em biodiesel



Nos testes com biodiesel puro (B100) também se verificou queda, todavia mais acentuada. Entretanto a borracha com 45% de acrilonitrila apresentou resistência ao biodiesel de mamona.



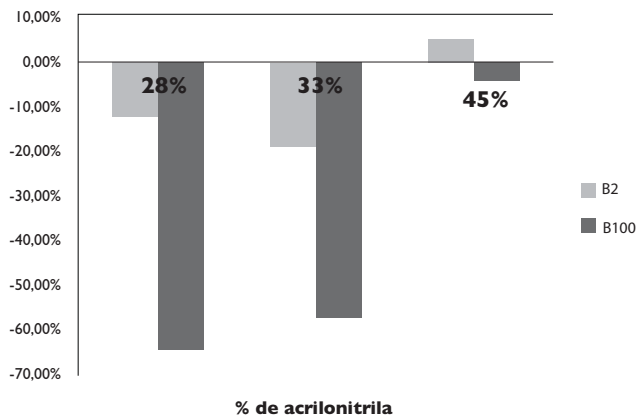
**Figura 6 – Variação percentual da resistência à tração das amostras de NBR após imersão em biodiesel**



#### RASGO

Observou-se queda na resistência ao rasgamento tanto com o biodiesel B2 quanto com o biodiesel B100 (Figura 7) para os elastômeros com 28% e 33% de acrilonitrila. Com o óleo puro, a queda nos valores de rasgo foi muito mais significativa do que com o óleo diluído. Como nos testes de tração, não foram observadas variações significativas nos testes com NBR com teor de 45% de acrilonitrila.

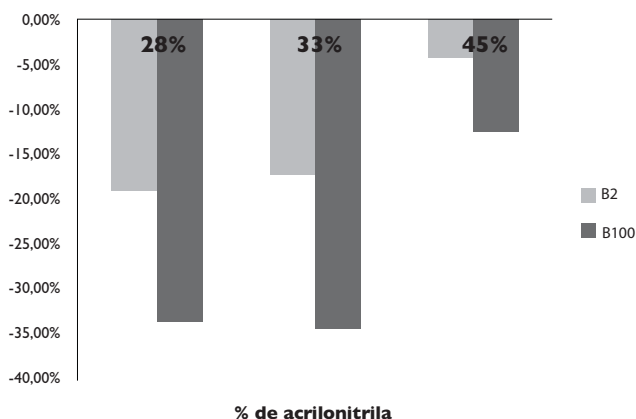
**Figura 7 – Variação percentual da resistência ao rasgamento das amostras de NBR após imersão em biodiesel**



## DUREZA

Foi observada queda significativa nos valores de dureza nos testes realizados com biodiesel B100 e NBR com 28% e 33% de acrilonitrila. Com a NBR que continha 45% de acrilonitrila foi verificada apenas uma leve queda. Com o biodiesel B2 observou-se apenas uma leve variação com os elastômeros com 28 e 33% e não se verificou variação significativa para NBR com 45% de acrilonitrila, como mostram os dados dispostos na Figura 8.

**Figura 8 – Variação percentual da dureza das amostras de NBR após imersão em biodiesel**



## ABRASÃO

Os testes de abrasão foram prejudicados, pois só foi possível realizar o teste com a NBR com 45% de acrilonitrila imerso em biodiesel B100. Os outros corpos de prova, após a imersão, incharam-se de tal modo que não mais cabiam na cavidade de teste.

Os resultados obtidos antes e após a imersão em biodiesel B100 estão dispostos na Tabela 3. O resultado mostra um significativo aumento na perda em mm<sup>3</sup> após o contato com o óleo.

**Tabela 3 – Perda por abrasão (em mm<sup>3</sup>) das amostras de NBR antes e após imersão em biodiesel B100**

	Antes da imersão	Após imersão
Perda em mm <sup>3</sup>	36,83	41,93

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os resultados obtidos verifica-se que o biodiesel oriundo de óleo de mamona pode vir a degradar materiais poliméricos à base de borracha nitrílica. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de o óleo também possuir caráter polar devido à presença de derivados do ácido ricinoléico. Há indícios que um aumento no teor de acrilonitrila na estrutura do elastômero aumenta na resistência ao biodiesel.

Apesar de ter sido um dos carros-chefe para a produção de biodiesel no Brasil, o óleo de mamona não tem se mostrado eficiente para ser utilizado como combustível, devido, principalmente, a sua alta viscosidade. Porém seu uso diluído ou misturado com outros biocombustíveis pode ser muito útil devido ao seu alto poder lubrificante (MENEGETTI, 2007).

Portanto, o uso de biodiesel de óleo de mamona como está sendo comercializado atualmente no Brasil (mistura de 2%) não deve causar grandes prejuízos ao consumidor e, além disso, contribui para a redução da emissão dos gases poluentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R. *et al.* *Revista de Política Agrícola*. 3, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO. *Gás natural e biocombustível*. Brasília: Ministério das Minas e Energia/Agência Nacional de Petróleo, [s.d.]. Disponível em <[www.anp.com.br](http://www.anp.com.br)>. Acesso em: 19 jul. 2008.

AKPINAR, A. *et al.* Article. *Renewable & Sustainable Energy*, v. 12, n. 8, p. 2013-2039, 2008.

BIODIESEL. *O novo combustível do Brasil*. Disponível em: <[www.biodiesel.gov.br](http://www.biodiesel.gov.br)>. Acesso em: 19 jul. 2008.

BORRACHA ATUAL. *Site*. Disponível em: <[www.borrachaatual.com.br](http://www.borrachaatual.com.br)>. Acesso em: 19 jul. 2008.

BOZBAS, K. Article. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, n.12, p. 542-552, 2008.

BRASIL. Presidência da República Federativa do Brasil. *Portal*. Brasília: Presidência da República, [s.d.]. Disponível em: <[www.planalto.gov.br](http://www.planalto.gov.br)>. Acesso em: 19 jul. 2008.

CONCEIÇÃO, M. M. *et al.* Artigo. *Renewable & Sustainable Energy Review*, v. 11, n. 5, p. 964-975, 2007.

- COSTA, H. M. et al. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, p. 46-50, 2004.
- DERMIBAS, A. Article. *Energy Policy*, n. 35, p. 4661-4670, 2007.
- \_\_\_\_\_. Article. *Fuel*, n. 87, p. 1743-1748, 2008.
- EMBRAPA. *Portal*. Brasília: Ministério da Agricultura/Embrapa, [s.d]. Disponível em: <[www.embrapa.com.br](http://www.embrapa.com.br)>. Acesso em: 24 jul. 2008.
- FARIA, E. A. et al. Artigo. *Eclét. Quím.*, n.27, 2002.
- FERRARI, R. A. et al. Artigo. *Quím. Nova*, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FROEHNER, S. Artigo. *Quím. Nova*, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.
- IOZZI, M. A. et al. Artigo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 2, p. 93-98, 2004.
- KOZERSKI, G. R.; HESS, S. C. Artigo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 2, p. 113-117, 2006.
- MENEGHETTI, S. M. P. et al. Article. *Energy & Fuels*, n. 20, p. 2262-2265, 2006.
- \_\_\_\_\_. Article. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, p. 3746-3747, 2007.
- MOURA, E. P. et al. Artigo. *Produção*, v. 14, n. 1, p. 78-91, 2004.
- THE NOBEL FOUNDATION. Disponível em: <[www.nobelprize.org](http://www.nobelprize.org)>. Acesso em: 13 abr. 2008.
- PASSADOR, F. R. et al. Artigo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.
- POUSA, G. P. A. G. et al. Article. *Energy Policy*, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.
- RANGANATHAN, S. V. et al. Article. *Bioresource Technology*, n. 99, p. 3977-3981, 2008.
- REVISTA BIODIESELBR. *O verdadeiro portal do biodiesel*. Disponível em: <[www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com)>. Acesso em: 19 jul. 2008.
- RIBEIRO, N. M. et al. Article. *Energy & Fuels*, n. 21, p. 2433-2445, 2007.
- ROCHA, T. C. J. et al. Artigo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n. 4, p. 299-307, 2007.
- SAVITA, R. C. K. et al. Article. *Fuel Processing Technology*, n. 88, p. 303-307, 2007.

- SCHOLZ, V.; DA SILVA, J. N. Article. *Biomass and Bioenergy*, n. 32, p. 95-100, 2008.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Article. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Artigo. *Quím. Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007a.
- TAN, K. T. et al. Article. *Renew. Energy*, 2007.
- TRAKARNPRUK, W; PORNTANGJITLIKIT, S. Article. *Renew. Energy*, 2007.
- VASUDEVAN, P. T.; BRIGGS, M. Artigo *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, v. 35, n. 5, p. 421-430, 2008.
- WHITE, W. C. *Chemico-Biological Interactions*, v. 166, n. 1/3, p. 10-14, 2007.
- WOOTTHIKANOKKHAN, J.; TUNJONGNAWIN, P. Article. *Polymer Testing*, v. 22, n. 3, p. 305-312, 2003.

# CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR

---

I° LUGAR

*Autor:*

André Luiz Ferreira dos Santos, 25 anos, aluno de doutorado em química na Universidade de Brasília (UnB)

*País:* Brasil

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR  
DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE  
GORDURAS RESIDUAIS

# PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE GORDURAS RESIDUAIS

## RESUMO

Este trabalho reporta a pesquisa em torno de um Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) capaz de ser aplicado à utilização sustentável dos recursos naturais por meio da produção de um combustível ecológico, renovável e de custo mais baixo do que os combustíveis de petróleo. Através do processo de craqueamento térmico, fornecer biocombustíveis a fim de no futuro abastecer pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e da Amazônia brasileira e do Mercosul, de forma a substituir o diesel de petróleo, tornando-os auto-suficientes energeticamente, causando um aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais que preservem a biodiversidade. Na pesquisa foram utilizados subprodutos agroindustriais derivados de óleos e gorduras: a borra de óleo de soja; a gordura de frango; e o sebo de boi. Uma das razões para a pesquisa é que a geração de resíduos representa problemas tanto de ordem ambiental como financeira para as indústrias do setor agrícola. Nesse sentido, este trabalho mostra que, através do craqueamento térmico desses resíduos de óleos e gorduras, é possível produzir o bio-óleo cujas propriedades físico-químicas atendem às especificações brasileiras para o diesel de petróleo. Outra motivação para o tema reside na questão de que os bio-óleos produzidos apresentam ainda outras diversas características químicas apropriadas como a ausência de compostos de enxofre e bom poder de combustão, além de serem ecológicos, pois o gás carbônico liberado na combustão faz parte do ciclo curto do carbono, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera de CO<sub>2</sub> vindo de combustíveis fósseis. Dessa forma, sua produção em tais comunidades contribuiria duplamente, retirando passivo das indústrias e reduzindo a emissão de gases poluentes causadores do efeito estufa (GEE).

## INTRODUÇÃO

A revolução industrial no século XIX modificou a matriz energética mundial, estabelecendo como combustíveis primários os combustíveis fósseis, no início o carvão mineral e posteriormente o petróleo. A principal desvantagem dos combustíveis fósseis reside no fato de encontrarem-se concentrados em algumas poucas e conturbadas regiões do globo, juntamente com a iminência de esgotamento, além de estarem entre os principais agentes responsáveis pela emissão de gases poluentes na atmosfera (compostos aromáticos, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub>) (CRABBE et al., 2001).

Devido à pressão internacional para que se reduza a emissão de poluentes, conjuntamente ligada a fatores econômicos e sociais, tem-se pesquisado cada vez mais novos combustíveis alternativos, sendo uma das possibilidades o uso de biomassa (MUNYAPPA; BRAMMER; NOUREDINI, 1996). Cabe ressaltar que uma proposta concreta e brasileira tem sido a substituição de gasolina por álcool combustível obtido a partir da cana-de-açúcar. Tal programa, conhecido como Pró-álcool, foi desenvolvido entre as décadas de 1970 e 1980 durante uma forte crise de abastecimento de petróleo.

Outro programa brasileiro, o Pró-óleo, foi criado à mesma época, com o intuito de substituir o óleo diesel como fonte combustível por derivados de triglicerídeos (óleos vegetais e gorduras animais). Todavia, dada à normalização do mercado internacional de petróleo, o programa foi abandonado sem ser implantado.

No início da década de 1990, diversas pesquisas envolvendo o estudo de óleos vegetais ressurgem na Europa com o nome de biodiesel, principalmente na Alemanha, França e Áustria. Outros países, além do bloco europeu, tais como Estados Unidos, Canadá, Malásia e Argentina, continuaram a desenvolver tecnologias exequíveis para a produção de combustíveis oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais. Hoje, em alguns desses países, bem como no Brasil, só que num estágio ainda inicial, a produção e uso comercial do biodiesel são uma realidade.

As pesquisas com o uso de biomassa foram mantidas em alguns segmentos em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo, impulsionadas por um constante aumento na demanda por fontes de energia, juntamente com a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliadas também a um possível desenvolvimento econômico-social,



incentivando o desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial (SUAREZ, 2006).

Além do biodiesel, outras propostas foram feitas ao longo do século XX para o uso de óleos, gorduras e seus derivados como combustíveis. A própria história do motor diesel nos revela o interesse e o bom desempenho do óleo de amendoim testado pelo próprio Rudolf Diesel em seus motores.

Uma dessas propostas é justamente a utilização de resíduos industriais derivados de óleos e gorduras (ou triacilglicerídeos) como fonte de produção de biocombustíveis renováveis, uma vez que hoje a sociedade civil e a mídia especializada preocupam-se e pressionam cada vez mais para que o setor industrial adote técnicas de manejo dos resíduos industriais que privilegiem a minimização ou sua não-formação, buscando preferencialmente o reuso e/ou reciclagem do resíduo com benefícios energéticos e ambientais.

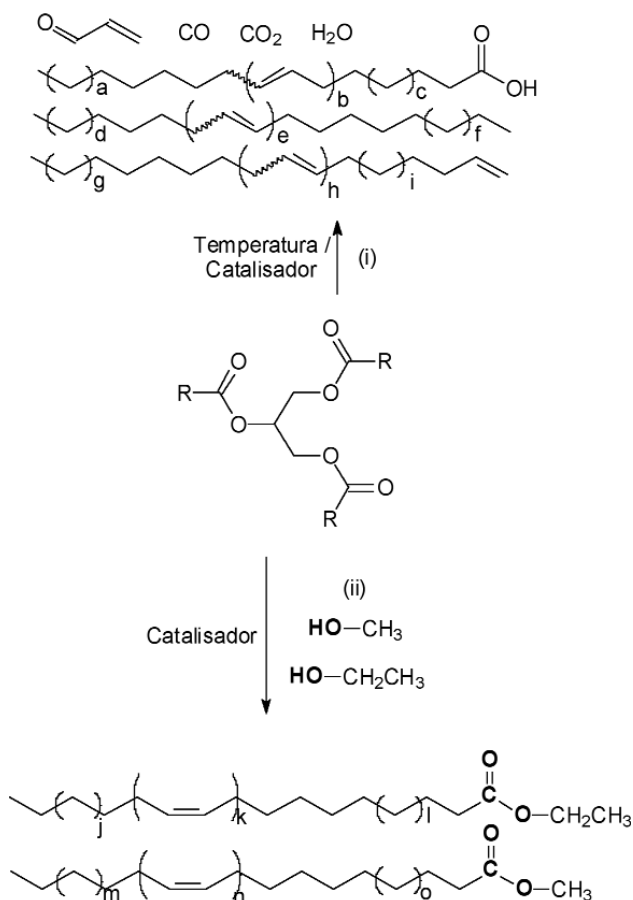
Pode-se afirmar que do ponto de vista energético, tal preocupação ambiental, fortemente impingida pela legislação ambiental, implicou uma redução de produção e consumo de determinados produtos que envolvessem em sua fabricação a geração de grande carga residual. Quanto aos ganhos ambientais, observa-se a diminuição da carga poluente lançada no ecossistema, aumentando a vida útil das unidades de tratamento e destino final e a redução dos impactos ambientais decorrentes da produção e uso demasiado de energia.

É possível então depreender que a utilização de resíduos industriais derivados da indústria de óleos e gorduras vegetais e animais para obtenção de energia pode constituir uma forma direta ou indireta de melhora no balanço energético, com vantagens energéticas e ambientais, redução do consumo de recursos energéticos não-renováveis como o petróleo e alguns outros recursos naturais, constituindo-se numa contribuição para a busca de maior sustentabilidade ambiental na sociedade.

A idéia do uso de óleos vegetais como matéria-prima alternativa para obtenção de combustíveis tem sido levantada desde o início do desenvolvimento de motores a combustão. É importante dizer que o próprio Rudolf Diesel, quando desenvolveu os motores diesel em 1896, propôs como combustíveis o petróleo bruto e óleos vegetais, como o de amendoim. A partir de então, diversos estudos foram realizados com o intuito de utilizar óleos vegetais como combustíveis bem como o uso de seus derivados. Esses estudos foram direcionados seguindo três diferentes estratégias: (a) uso direto do

óleo vegetal (MELLDE; MAASING; JOHANSSON, 1989; JONES; PETERSON, 1989); (b) a transesterificação do óleo (MA; HANNA, 1999); e (c) o craqueamento do óleo vegetal (SILVA, 1989). Em particular, estas duas últimas rotas visavam obter derivados de triglicerídeos com propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade e densidade, mais próximas aos combustíveis líquidos usados em motores a combustão interna, tanto àqueles do ciclo Otto quanto do Diesel, conforme ilustra a fig. 1 (SUAREZ, 2006).

**Fig. 1 – Obtenção de combustíveis líquidos a partir de triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento; e (ii) transesterificação. As equações não estão balanceadas.**

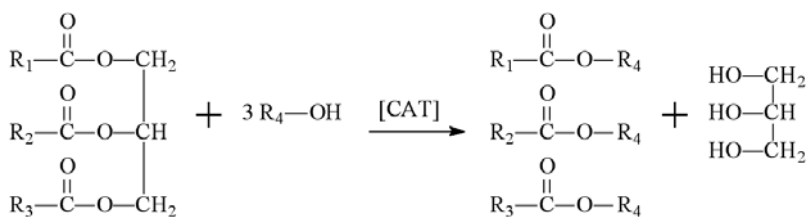


O uso direto do óleo vegetal como combustível apresenta, como principal vantagem, a simplicidade do processo, uma vez que não se faz necessária nenhuma etapa de alteração química. No entanto, a alta viscosidade e temperatura de evaporação dificultam o emprego em motores convencionais, sendo necessários motores adaptados, como o motor Elsbett (MELLDE; Maasing; Johansson, 1989). Outro problema apresentado por essa alternativa é a formação de depósitos de coque e grafite nos motores, o que acaba por danificá-los reduzindo a sua vida útil.

Infelizmente o uso do óleo vegetal não-modificado como combustível não é recomendado para operações de longas durações, pois compromete o funcionamento do motor.

O processo de transesterificação consiste na transformação de um óleo em produtos químicos conhecidos por monoésteres de cadeia longa, os quais são popularmente conhecidos como biodiesel. Essa transformação química envolve a reação do óleo vegetal com um álcool na presença de um catalisador, conforme a Fig. 2 (COSTA NETO et al., 2000).

Fig. 2 – Processo de obtenção de monoésteres de cadeia longa (biodiesel)



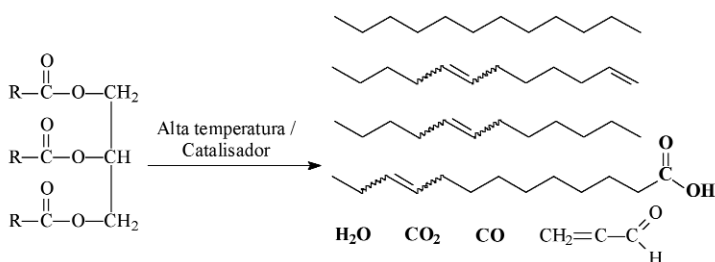
O biodiesel tem como principal vantagem o fato de apresentar propriedades próximas àquelas do diesel de petróleo. Porém, apresenta duas desvantagens: (a) viscosidade um pouco acima da do diesel convencional, sendo necessários pequenos ajustes nos motores; e (b) solidificam a temperaturas ligeiramente superiores a 0 °C, limitando assim seu uso em regiões de clima frio. Outro fator limitante no uso do biodiesel é o custo de sua produção, que é superior ao da produção do diesel de petróleo. Entre as formas de minimizar o custo de produção do biodiesel, podem ser citadas: (a) uso de matérias-primas alternativas, tais como óleos residuais de fritura, gorduras animais residuais do beneficiamento de carnes, uso direto de grãos de soja, entre outras; e (b) recuperação de subprodutos de alto valor agregado, como a glicerina e vitaminas.

O processo de craqueamento ou pirólise consiste na quebra das moléculas do óleo vegetal, levando à formação de uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo, que pode ser usada diretamente em motores convencionais. Essa reação é realizada a altas temperaturas, acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisadores, conforme ilustrado na Fig. 3. A pirólise de diferentes triglicerídeos foi usada em diferentes países durante a primeira e segunda guerras mundiais como fonte de obtenção de combustíveis alternativos ao petróleo, devido à falta deste no mercado internacional.

Por exemplo, na China, combustíveis líquidos gerados pelo craqueamento de óleo de tungue foram usados como substitutos à gasolina e ao diesel de petróleo durante a Segunda Guerra Mundial (CHANG; WAN, 1947), sendo esta provavelmente a aplicação mais relevante entre as mais antigas que se tem notícia na literatura especializada. Desde então, diferentes estudos no uso desse processo para obtenção de produtos químicos e combustíveis têm sido conduzidos e relatados na literatura (SCHWAB, 1988; ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983; FORTES; BAUGH, 1994, 1999; IDEM; KATIKANEN; BAKHSHI, 1996), tendo sido reconhecido que a seletividade dos produtos da reação é fortemente influenciada pela presença e natureza de catalisadores heterogêneos e/ou de vapor de água.

Apesar da simplicidade do uso apenas de alta temperatura para realizar o craqueamento, a grande desvantagem é a formação de compostos oxigenados, os quais tornam o produto levemente ácido. Quando a reação é realizada na presença de catalisadores, esses produtos oxigenados são eliminados. Como catalisadores ativos para o craqueamento, encontram-se descritos na literatura essencialmente aluminossilicatos, tais como argilas, zeólitas e sílica.

Fig. 3 - Craqueamento termocatalítico de triglicerídeos.



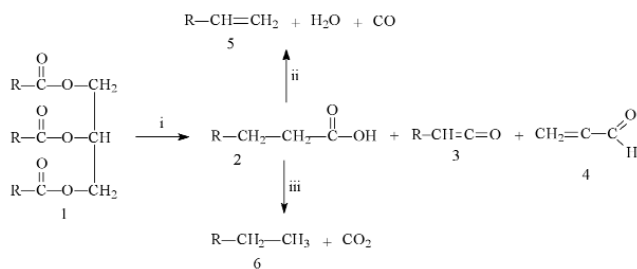
Estudos referentes à pirólise na ausência de catalisadores foram realizados usando como matéria-prima óleos de soja (*Glycine max*) (SCHWAB, 1988; SUAREZ, 2004), dendê (*Elaeis* sp.) (ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983; SUAREZ, 2004), babaçu (*Orbignya phalerata*) (ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983), pequi (*Caryocar brasiliense*) (ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983), macaúba (*Acrocomia aculeata*) (FORTES; BAUGH, 1994, 1999), canola (*Brassica napus*) (IDEM; KATIKANENI; BAKHSHI, 1996), mamona (*Ricinus communis*) (SUAREZ, 2004) e banha de porco (*Sus domesticus*) (DALAI; ADEBANJO; BAKHSHI, 2005). Nesses trabalhos, a caracterização dos produtos líquidos e gasosos foi relatada, e alguns mecanismos reacionais foram propostos.

A formação de parafinas e olefinas cíclicas e lineares, além de produtos oxigenados tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, foi observada durante a decomposição térmica (SCHWAB, 1988; ALENCAR; ALVES; CRAVEIRO, 1983; FORTES; BAUGH, 1994, 1999; IDEM; KATIKANENI; BAKHSHI, 1996; SUAREZ, 2004). Entretanto, as diversas rotas mecanísticas para a reação de pirólise configuram uma alta complexidade no controle da formação de produtos, dependente de diversos fatores tais como, temperatura, atmosfera, presença de catalisador etc., acarretando imensa miríade de compostos. Um exemplo dessa complexidade é o proposto na Fig. 4 (SUAREZ, 2006).

O craqueamento térmico de óleo de soja diretamente em um aparelho de destilação foi também estudado, e as propriedades do produto líquido como combustível foram determinadas (SCHWAB, 1988). Foi observado que o produto possuía menor viscosidade e maior número de cetano se comparado com o óleo de soja *in natura*.

Fig. 4 - Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.

As equações não estão balanceadas, e os grupos R podem ser diferentes em cada caso.



Esse trabalho consistiu no estudo do craqueamento na ausência de catalisador para obtenção de combustíveis líquidos (bio-óleo) a partir de derivados de fontes vegetais e animais: a borra de óleo de soja (subproduto da etapa industrial de neutralização do óleo com NaOH 5%); a gordura de frango (subproduto da indústria do frango, consistindo das vísceras, penas e partes não-comestíveis do animal); e o sebo de boi (também subproduto e gordura não-comestível de bovinos). A importância desta pesquisa é o fato de que todas as amostras são subprodutos industriais com baixo ou nenhum valor agregado, em muitos casos sem destino algum, restando às fábricas armazená-los.

A questão ambiental com relação às indústrias de óleos e gorduras tem sido pouco discutida no âmbito do Brasil e do Mercosul. Países da Europa e da Ásia têm mostrado uma preocupação específica com relação a esse assunto. Diversos são os problemas que podem advir da criação e do processamento industrial de animais, como os de contaminação ambiental por disposição indevida de resíduos, que podem até mesmo ocasionar problemas graves de comprometimento do ecossistema.

Todas as etapas do processamento industrial contribuem de alguma forma para a carga de resíduos potencialmente impactantes para o meio ambiente. Nesse caso, os resíduos são sangue, vísceras, penas, carne e tecidos gordurosos, perdas de processo, detergentes ativos e cáusticos, entre outros. Em muitas fábricas já se adotam procedimentos preventivos, como a separação mecânica dos componentes, com vistas à recuperação dos resíduos, de modo a serem comercializados como rações, óleos, sebo etc.

Após a reação, o produto líquido foi separado por destilação fracionada, sendo isoladas misturas com faixas de destilação (DT) semelhantes às do diesel. Essas frações foram caracterizadas por infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), cromatografia gasosa (GC) e as principais características físico-químicas especificadas pela Portaria ANP 15 de 2006 para o diesel de petróleo.

O objetivo principal deste trabalho é a pesquisa de novas fontes alternativas e economicamente viáveis e sustentáveis, juntamente com o desenvolvimento de processos para craqueamento de óleos e gorduras para a obtenção de biocombustíveis que possam no futuro abastecer pequenas comunidades, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia brasileira e de outras regiões agrícolas do Mercosul, de forma

a substituir o diesel de petróleo, para torná-los auto-suficientes energeticamente.

Tais comunidades são fortemente dependentes do diesel mineral para mover o maquinário agrícola, como meio de transporte e gerar eletricidade, além de serem de difícil acesso, estando localizadas longe dos centros de produção de combustíveis. De modo que, além das alternativas relacionadas com o cultivo de oleaginosas, essas comunidades poderão lançar mão do uso de subprodutos agroindustriais na produção de combustíveis renováveis.

É nesse sentido que tais materiais tornam-se úteis na produção de combustíveis alternativos. Além de desonerarem significativamente as fábricas, reduzindo o impacto ambiental e os custos com sua disposição, representam excelentes fontes renováveis e em muitos casos sem qualquer valor agregado, de modo que tornariam o custo de produção de biocombustíveis, em especial via pirólise, praticamente auto-sustentado.

## EXPERIMENTAL

Os testes foram realizados em um protótipo de reator de bancada para craqueamento térmico de óleos e gorduras. Tal protótipo é descrito abaixo na Fig. 5.

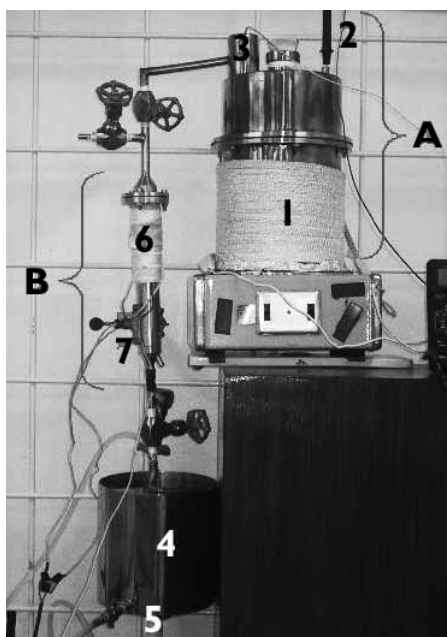
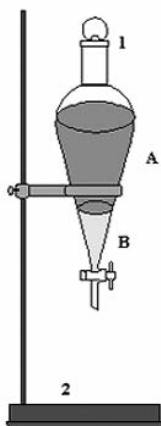


Fig. 5 - (A) Unidade de aço inoxidável com capacidade para 5 L para experimentos de pirólise de óleos vegetais em bancada; (B) reator de desoxigenação do produto da pirólise catalítica. (1) Reator de pirólise; (2), (3) e (7) entrada para termopares; (4) serpentina; (5) coletor do produto líquido; (6) tubo para inserção do catalisador e desoxigenação dos produtos (os experimentos ocorreram na ausência de catalisador, de modo que (6) estava vazio).

As matérias-primas – sebo de boi, gordura de frango e borra de soja – foram obtidas gratuitamente de indústrias locais do Centro-Oeste brasileiro, sendo introduzidas no reator de pirólise (1 da Fig. 5A) e então aquecidas por uma chapa elétrica. A temperatura foi medida nos dois sítios (ver 2 e 3 da Fig. 5A) do reator usando-se termopares. Foi observado que, para as três amostras estudadas, vapores começaram a ser gerados quando a temperatura de 350 °C foi atingida, ocorrendo então a pirólise dos materiais. Os vapores deixaram o reator pela saída superior a temperaturas variando de 200 a 250 °C, sendo condensados na serpentina imersa em água (4 da Fig. 5B).

Ao final da reação, a formação de vapores cessou, e certa quantidade de um líquido viscoso permaneceu no reator. Como resultado, duas frações líquidas foram obtidas no recipiente de coleta (5 da Fig. 5B): uma fração aquosa e uma fração orgânica. A fração aquosa foi separada por decantação da fase orgânica de acordo com o esquema mostrado na Fig. 6.



**Fig. 6 – Montagem utilizada na separação do produto líquido do craqueamento.**

(1) funil de separação; (2) haste universal.

(A) fase orgânica contendo os produtos combustíveis;

(B) fase aquosa contendo alguns compostos solúveis.

A fase orgânica (A) foi destilada com a montagem exposta na Fig. 7, separando-se em quatro diferentes frações com temperaturas de destilação (DT) diferentes: (a)  $DT < 80\text{ °C}$ ; (b)  $80\text{ °C} \leq DT < 140\text{ °C}$ ; (c)  $140\text{ °C} \leq DT < 200\text{ °C}$ ; (d)  $200\text{ °C} \leq DT$  (fração pesada). A fração (d) corresponde àquela com propriedades semelhantes às do diesel de petróleo.



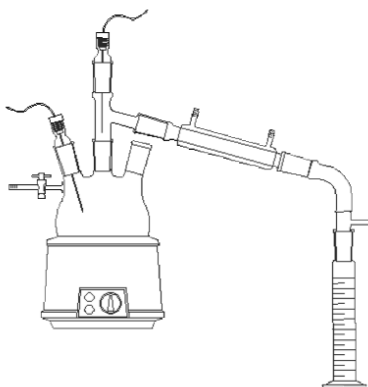


Fig. 7 - Montagem utilizada na destilação do produto orgânico líquido

As frações pesadas de cada amostra ( $200\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \text{DT}$ ), semelhantes ao diesel de petróleo, foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) (ASTM D6584), infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR), e os principais métodos ASTM recomendados na Portaria ANP 310 de 2001 para o diesel mineral: índice de cetano calculado (ASTM D4737), viscosidade (ASTM D445), massa específica (ASTM D4052), destilação (ASTM D86), corrosividade ao cobre (ASTM D130), resíduo de carbono (ASTM D189), ponto de entupimento a frio (ASTM D6371), índice de acidez (ASTM D664) e capacidade calorífica (ASTM D4809).

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu GC-17A equipado com um detector FID e uma coluna de polidimetilsiloxano (CBPI PONA-M50-042) 30 m, 0,25 mm d.i. e espessura de filme de 0,2  $\mu\text{m}$ , trabalhando entre 80 e 180  $^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; e um cromatógrafo Shimadzu GC-17<sup>a</sup>, equipado com um detector espectrômetro de massas GCMS-QP5050 utilizando uma coluna nas mesmas condições descritas.

Os espectros de FTIR foram obtidos com um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Bruker modelo Equinox 55. Cada amostra foi acondicionada na forma de filmes líquidos entre pastilhas de NaCl, incidindo radiação através delas. Cada espectro obtido foi registrado em microcomputador acoplado ao espectrômetro, e o tratamento dos espectros foi feito pelo auxílio do software OPUS 3.1. Os espectros foram normalizados para comparação dos picos e bandas presentes que são referentes aos modos vibracionais característicos de produtos de craqueamento. Os espectros de FTIR correspondem à média de 64 scans

com uma resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Cada espectro foi normalizado pela intensidade de absorção da banda localizada em  $2930 \text{ cm}^{-1}$ , a banda mais intensa.

O índice de cetano (ASTM D4737) foi calculado de acordo com a seguinte equação de quatro variáveis:

$$\begin{aligned} \text{CCI} = & 45.2 \\ & + (0.0892) (T_{10N}) \\ & + [0.131 + (0.901) (B)] [T_{50N}] \\ & + [0.0523 - (0.420) (B)] [T_{90N}] \\ & + [0.00049] [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] \\ & + (107) (B) + (60) (B)^2 \end{aligned}$$

Onde:

D = densidade a  $15^\circ \text{ C}$ , ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

DN = D – 0,85

B =  $[e^{(-3,5)(DN)}] - 1$

$T_{10}$  = Temperatura de destilação a 10% de recuperado, com correção barométrica.

$T_{10N} = T_{10} - 215$

$T_{50}$  = Temperatura de destilação a 50% de recuperado, com correção barométrica.

$T_{50N} = T_{50} - 260$

$T_{90}$  = Temperatura de destilação a 90% de recuperado, com correção barométrica.

$T_{90N} = T_{90} - 310$

O índice de acidez (ASTM D664) foi obtido por titulação potenciométrica utilizando solução alcoólica de KOH como solução titulante.

Para a densidade (ASTM D4052) utilizou-se o densímetro digital Anton Paar (DMA 35N), sendo medidas as densidades em triplicata dos bio-óleos a  $20^\circ \text{ C}$ .

As medidas calóricas dos bio-óleos (ASTM D4809) foram feitas através do teste de bomba calorimétrica, e os demais métodos ASTM foram reali-

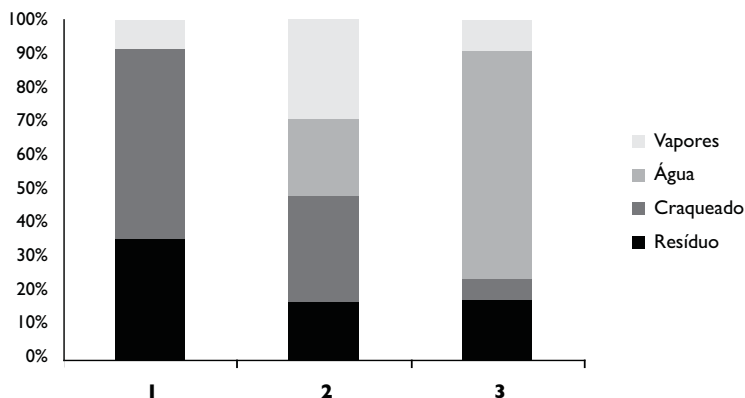
zados em equipamentos comerciais adquiridos especificamente para essas análises.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As três amostras de biomassa mostraram a formação de vapores orgânicos sendo gerados quando a temperatura de 350 °C foi atingida, ocorrendo então a pirólise dos materiais. Os vapores deixaram o reator pela saída superior sob temperaturas variando de 200 a 250 °C. Quando testada a gordura de frango, houve ainda a formação de vapor de água, a qual começou ao redor de 110 °C. Ao final da reação a formação de vapores cessou, deixando certa quantidade de resíduo viscoso no leito do reator, semelhante ao piche, com exceção da borra de óleo de soja, que gerou um resíduo sólido carbonizado, o que se deve possivelmente ao fato de essa matéria-prima ser constituída de sais de sódio derivados de ácidos graxos.

Todas as amostras apresentaram taxas de conversão de até 56% em combustíveis líquidos (craqueado), como mostra a Fig. 8.

Fig. 8 – Rendimentos das reações de craqueamento 1) Sebo de boi 2) Borra de soja 3) Gordura de frango



Após o craqueamento, a fração orgânica foi destilada, apresentando rendimentos de até 56% na fração semelhante ao diesel (DT>200 °C). A Tab. 1 resume os resultados obtidos para as respectivas destilações.

Tab. 1 – Rendimentos obtidos para as três diferentes matérias-primas.

	Faixa de temperatura de pirólise (°C)	Rendimentos (% massa)			
		Faixa de destilação da fração orgânica (°C)			
		<80 (Hidrocarbonetos leves)	80-140 (Gasolina)	140-200 (Querosene)	>200 (Diesel)
Sebo de boi	350-400	4	31	14	51
Gordura de frango	350-400	5	40	35	20
Borra de soja	350-400	2	13	29	56

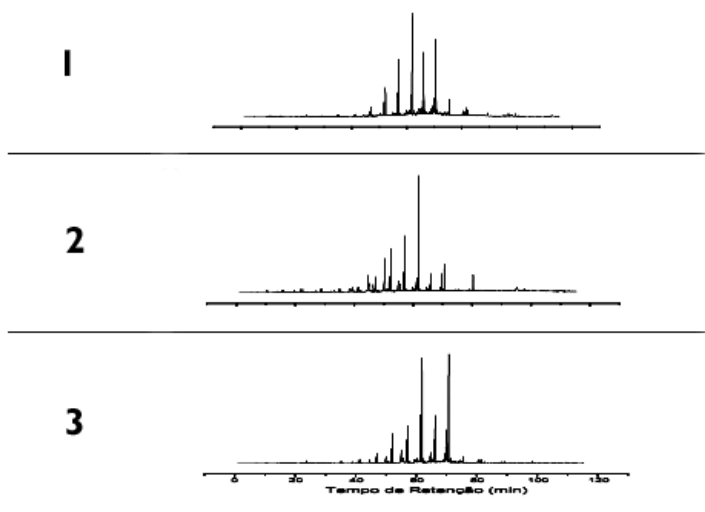
É importante salientar que os rendimentos para a reação de craqueamento e destilação são fortemente influenciados pelo efeito da temperatura, presença de catalisador bem como por uma maior tendência para formação de vapores e água, o que depende da natureza da amostra, além da presença de umidade no material, explicando-se o baixo rendimento para a pirólise da gordura de frango, que é um material com aproximadamente 75% (em massa) de água.

Ademais, apesar de não detalhadamente explicitado neste trabalho, as frações com DT abaixo de 200 °C assemelham-se a misturas de hidrocarbonetos mais leves, como querosene e gasolina, confirmando dados da literatura (CHANG; WAN, 1947), podendo serem reutilizadas como fonte de energia para reatores de craqueamento em larga escala nas propriedades agrícolas, diminuindo o consumo de energia durante o processo.

As três frações pesadas (DT>200 °C) das diferentes amostras foram caracterizadas por FTIR, GC-FID e GC-MS. A Fig. 9 mostra os resultados da cromatografia gasosa (GC-FID) para as três matérias-primas pirolisadas.

Os perfis dos cromatogramas são bastante similares, mostrando produtos com tempos de retenção bastante parecidos.

Fig. 9 – Cromatogramas dos biocombustíveis 1) Borra de Óleo de Soja  
2) Gordura de Frango 3) Sebo de Boi



Para identificarmos os produtos da pirólise, procedeu-se à análise de espectrometria de massas (GC-MS). A Tab. 2 mostra a identificação dos compostos presentes nas frações pesadas e seus respectivos tempos de retenção.

Entre as classes de compostos formados estão hidrocarbonetos, principalmente os de cadeia longa, como alcanos, alcenos, alcadienos, alcinos e compostos orgânicos oxigenados, como aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos e alguns álcoois. A identificação dos picos foi feita com a biblioteca do software do equipamento (Wiley Library CLASS-5000, sexta edição) com mais de 95% de similaridade.

As três amostras apresentam grande quantidade de hidrocarbonetos, com estruturas químicas de cadeia variando de 10 a 20 carbonos, enquanto os ácidos graxos variam de 6 a 18 carbonos na cadeia, corroborando o que foi observado na análise por GC-FID.

Tab. 2 - Resultados da espectrometria de massas

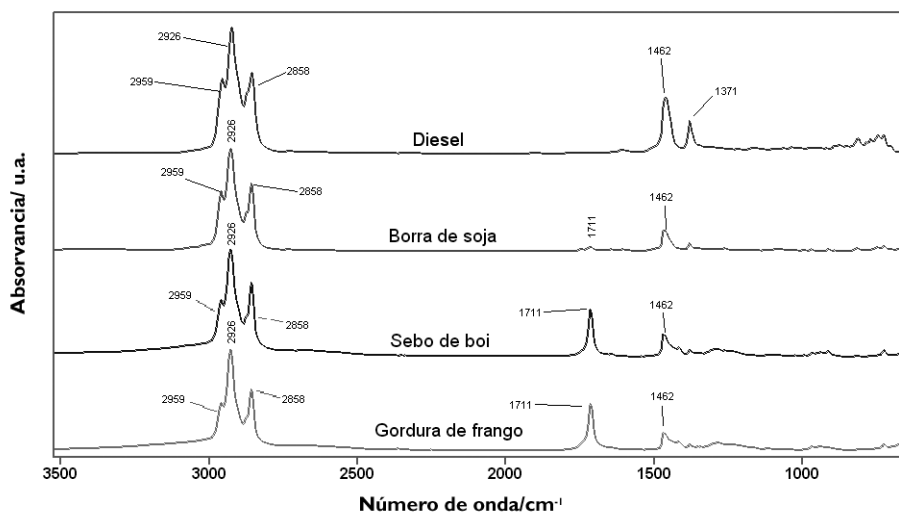
Borra de Soja			Gordura de Frango		
Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula	Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula
46	n-Dodec-1-eno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	33.4	Ácido Hexanóico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
47.1	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	34.8	1-Deceno	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
52.4	3-Tetradeceno	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	35.5	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
61.5	3-Hexadeceno	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	39.5	Ácido Heptanóico	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
62	n-Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	45.2	Ácido Octanóico (ácido caprílico)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
65.8	3-Octadeceno	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	46.5	n-Dodec-1-eno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
66.3	n-Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	47.1	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
69.7	Heptadec-8-eno	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	50.4	Nonanonitrila	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N
70.7	n-Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	51.9	3-Tetradeceno	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>
81.7	n-Nonadecano	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	52.4	n-Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
82.4	Hexadecanoato de Metila	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	55.1	Ácido Decanóico (ácido cáprico)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
89.4	n-Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	57.3	n-Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
97	9,12-Octadecadienoato de metila (éster linoleico)	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	61.2	9-Octadeceno	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>
97.8	6-Octadecenoato de metila	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	62	n-Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>
-	-	-	65.5	3-Hexadeceno	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
-	-	-	65.8	3-Octadeceno	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>
-	-	-	66.3	Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
-	-	-	69.6	Heptadec-8-eno	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>
-	-	-	69.8	9-Octadeceno	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>
-	-	-	70.6	n-Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
-	-	-	80.4	Hexadecanonitrila (Palmitonitrila)	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-

Sebo de Boi		
Tempo de Retenção (min)	Nome do Composto	Fórmula
40.9	Undecanol	$C_{11}H_{24}O$
44.8	Ácido Octanóico (ácido caprílico)	$C_8H_{16}O_2$
46.5	1-Dodecanol	$C_{12}H_{26}O$
47.1	Dodecano	$C_{12}H_{26}$
50.2	Ácido Nonanóico	$C_9H_{18}O_2$
51.9	1-Trideceno	$C_{13}H_{26}$
52.4	n-Tridecano	$C_{13}H_{28}$
55.4	Ácido Decanóico (ácido cáprico)	$C_{10}H_{20}O_2$
55.6	n-Eicosano	$C_{20}H_{42}$
56.8	n-Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$
57.3	3-Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$
57.9	n-Heptadecano	$C_{17}H_{36}$
59.6	Ácido 9-Octadecenóico (ácido oléico)	$C_{18}H_{34}O_2$
60.2	2-Metil tetradecano	$C_{15}H_{32}$
61.4	1-Hexadeceno	$C_{16}H_{32}$
62	n-Pentadecano	$C_{15}H_{32}$
64.7	7-Hexil-docosano	$C_{28}H_{58}$
65.1	3-Metil-pentadecano	$C_{16}H_{34}$
65.8	3-Eicoseno	$C_{20}H_{40}$
66.3	Hexadecano	$C_{16}H_{34}$
69.8	Heptadec-8-eno	$C_{17}H_{34}$
70.2	3-Octadeceno	$C_{18}H_{36}$
70.8	n-Tetradecano	$C_{14}H_{30}$

A Fig. 10 mostra os espectros normalizados de FTIR obtidos para o produto do craqueamento térmico dos três materiais.

Os modos vibracionais observados correspondem a estiramentos C-H olefínicos (acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), alifáticos ( $2800\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ ), C=C ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1750\text{ cm}^{-1}$ ). Esses modos vibracionais são observados para todas as três amostras, exceto para a borra de soja, que praticamente não possui intensidade na banda em  $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ , caracterizando possivelmente uma baixa concentração de compostos carbonilados, o que está totalmente de acordo com os resultados apresentados por cromatografia e espectrometria de massas que sinalizam a inexistência de ácidos carboxílicos.

Fig. 10 – Espectros normalizados de FTIR obtidos para os produtos da pirólise.





As principais propriedades físico-químicas especificadas para o diesel de petróleo comercializado no Brasil foram determinadas para o bio-óleo das frações mais pesadas ( $DT > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), obtidas pelo craqueamento térmico das três amostras de biomassa, e estão dispostas na Tab. 3, assim como os valores especificados para o diesel mineral, a título de comparação. Os resultados denotam que os combustíveis derivados dos agrorresíduos apresentam valores perfeitamente dentro dos parâmetros analisados, comparando-se com os valores estabelecidos para o petrodiesel. Esses resultados evidenciam que as misturas preparadas por craqueamento atendem às especificações estudadas.

Deve-se ressaltar que, embora a presença de ácidos carboxílicos eleve o índice de acidez, o teste de corrosão ao cobre das misturas atende ao especificado pela legislação, o que é de se esperar se levado em conta que são ácidos com cadeias longas e baixas constantes de dissociação. Outra possibilidade é a utilização de catalisadores para diminuir tanto a acidez, bem como para diminuir a formação de parafinas que aumentam consideravelmente o ponto de entupimento, além de melhorar os rendimentos.

Tab. 3 - Propriedades físico-químicas dos biocombustíveis.

Propriedade Físico-Química	Unidade	Amostra	
		Sebo de boi	Borra de soja
Massa específica a 20 °C	kg/m <sup>3</sup>	822	844
Viscosidade cinemática a 40 °C	cSt (mm <sup>2</sup> /s)	4,83	3,02
Destilação	ponto inicial	87,9	52,6
	50%	272,7	275,3
	85%	307,7	302,8
	Ponto final	323,1	313,2
Resíduo de carbono	% massa	0,06	0,3
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C	-	1	1
Índice de Cetano	-	63,03	53,07
Ponto de entupimento a frio	°C	-1,0	-15,0
Índice de acidez	mgKOH/g	87,07	4,54
Capacidade calorífica	cal/g (Kj/g)	10 841 (45,3)	11 037 (46,1)

\* A norma supracitada apenas determina que se anotem tais valores, não estabelecendo limites específicos.

\*\* Os limites para essa propriedade variam conforme a região do território brasileiro e a época do ano.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi demonstrado que a utilização de resíduos derivados de óleos e gorduras, sejam elas animais ou vegetais, é perfeitamente viável ecológica e economicamente para a produção de biocombustíveis. A geração de tais resíduos tem acarretado problemas tanto de ordem ambiental como de ordem financeira para as indústrias do setor agrícola. Nesse sentido, mostrou-se que através do craqueamento térmico de derivados de triglicerídeos é possível obter combustíveis cujas propriedades físico-químicas atendem perfeitamente às especificações da ANP para o diesel de petróleo, sendo estes constituídos por uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos, fato atestado pelas diversas análises feitas em laboratório, sendo que a seletividade dos produtos obtidos

Amostra	Diesel de petróleo	Método de ensaio
Gordura de frango		
840	820-880	ASTM D4052
4,93	2,0-5,0	ASTM D445
87,6	*	ASTM D86
265,3	245,0-310,0	
341,7	370,0 (max)	
343,7	*	
0,46	0,25	ASTM D189
2	1	ASTM D130
50,57	45	ASTM D4737
1,0	0-12**	ASTM D6371
114,43	-	ASTM D664
10 365 (43,3)	10 000 (41,8)	ASTM D240

pode ser ajustada pela adição de catalisadores, como já descrito na literatura.

Comparados ao diesel de petróleo – e até mesmo ao próprio biodiesel (ésteres metílicos ou etílicos produtos da rota de transesterificação) –, os biocombustíveis sintetizados demonstraram em muitos dos ensaios possuir desempenhos superiores aos demais, como no caso do índice de cetano, em que o sebo, a borra e a gordura de frango apresentaram valores de 58, 50 e 50, respectivamente, quando comparados ao valor mínimo de 45 especificado para o petrodiesel. Os bio-óleos produzidos apresentaram ainda outras diversas características químicas apropriadas como a ausência de compostos de enxofre e compostos aromáticos, bom poder de combustão, excelente lubrificidade. São ambientalmente benéficos por serem menos poluentes, reduzindo sensivelmente as emissões de: (a) partículas de carbono

(fumaça); (b) monóxido de carbono; (c) óxidos sulfúricos; e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, além de serem ecologicamente interessantes, pois o gás carbônico liberado na combustão faz parte do ciclo curto do carbono, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera de CO<sub>2</sub> vindo de combustíveis fósseis.

No tocante aos rendimentos do processo, a formação de produtos com faixas de destilação menores que 200 °C não o inviabiliza, pois estas poderiam ser utilizadas para retroalimentar o reator de craqueamento *in loco*, reduzindo a demanda de energia e aumentando o balanço energético do processo. Outrossim, reitera-se que os satisfatórios rendimentos obtidos na produção dos bio-óleos podem ser aumentados, bem como suas propriedades melhoradas, caso se faça uso de catalisadores durante o processo de craqueamento térmico.

Sabemos que a utilização de óleos e gorduras para fabricação do bio-óleo por pirólise não acabará totalmente com a dependência do diesel mineral nas grandes metrópoles, mas a produção desses combustíveis por craqueamento para suprimento de comunidades isoladas, propriedades agrícolas de médio porte, ou cooperativas de pequenos produtores de regiões isoladas do cerrado, semi-árido nordestino e Amazônia tem sido o foco de nossas pesquisas, de forma que no futuro esses biocombustíveis possam substituir o diesel de petróleo, tornando-os auto-suficientes energeticamente, causando um aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais que preservem a biodiversidade, pois a aquisição de matérias-primas, tais como gorduras residuais, implicam uma não-necessidade do aumento de área para plantio, como seria no caso de culturas de oleaginosas para produção de biocombustíveis, por exemplo.

Mais uma vez, os bio-óleos de sebo de boi, gordura de frango e borra de soja revelaram tais matérias-primas como ideais para esse fim, principalmente o combustível feito a partir de sebo ou de borra de soja, já que cada boi abatido rende em média 15 quilos de sebo aproveitável. Dados do IBGE (2006) reportam o abate de aproximadamente 23 milhões de cabeças no ano passado. Associando-se um baixo custo das matérias-primas ao alto custo que essas comunidades pagam pelo litro do diesel de petróleo, as pesquisas em craqueamento já nos levam a deixar a escala de bancada e começarmos a desenvolver tecnologias e processos de craqueamento que possam ser realizadas em larga escala *in loco*, abastecendo tais comunidades, podendo ser implantadas em diferentes regiões, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Os resultados apresentados neste trabalho encorajam a utilização de fontes alternativas e sustentáveis para obtenção de combustíveis renováveis. Comparada com a pesquisa de insumos petroquímicos, poucos esforços da comunidade mundial vêm sendo dados para a oleoquímica. Todavia, a iminência do esgotamento das reservas mundiais de petróleo e a crescente consciência do impacto ambiental do uso desta matéria-prima fóssil certamente estão impulsionando a pesquisa e uso de óleos, gorduras e seus derivados na obtenção de combustíveis alternativos. Portanto, neste contexto, nossa pesquisa poderá contribuir para o desenvolvimento de novas fontes e processos para a obtenção de combustíveis alternativos e renováveis.

## REFERÊNCIAS

- ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. J. Article. *Agr. Food Chem.*, n. 31, p. 1.268, 1983.
- BRASIL, Agência Nacional do Petróleo. *Portaria n° 310*. Brasília: ANP, 2001.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W. Article. *Ind. Eng. Chem.*, n. 39, p. 1543, 1947.
- COSTA NETO, P. R. et al. Artigo. *Química Nova*, v. 23, p. 531, 2000.
- CRABBE, E.; et. al. Article. *Process biochem.*, n. 37, p. 65, 2001.
- DALAI, A. K.; ADEBANJO, A.O.; BAKHSHI, N. N. Article. *Energy & Fuels*, n. 19, p. 1735, 2005.
- FORTES, I. C. P.; BAUGH, P. J. Article. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, n. 29, p. 153, 1994.
- \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Article. *J. Braz. Chem. Soc.* n. 10, p. 469, 1999.
- GUSMÃO DA SILVA, J. et al. Article. *Catal. Today*, n. 5, p. 533, 1989.
- IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Article. *Energy & Fuels*, n. 10, p. 1150, 1996.
- JONES, S.; PETERSON, C. L. *Using unmodified vegetable oils as diesel fuel extender: a literature review*. [S.l]: [s.n.], [s.d.].
- MA, F.; HANNA, M. A. Article. *Bioresource technol.*, n. 70, p. 15, 1999.
- MELLDE, R. W.; MAASING, I. M.; JOHANSSON, T. B. Article. *Annu. Rev. Energy*, n. 14, p. 425, 1989.
- MUNIYAPPA, P.R.; BRAMMER, S.C.; NOUREDDINI, H. Article. *Bioresource Technol.*, n. 56, p. 19, 1996.

SCHWAB, A. W. et. al. Article. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, n. 65, p. 1781, 1988.  
SUAREZ, P. A. Z. et. al. Article. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* n. 71, p. 989, 2004.  
\_\_\_\_\_ et.al. Artigo. *Química Nova*, 2006.

# CATEGORIA INTEGRAÇÃO

---

## I° LUGAR

### *Autores:*

Claudia Etchebehere Arenas, uruguaia, 49 anos, doutora em química; Bruna Soares Fernandes, brasileira, 29 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento; Elena Victoria Castelló Antonaz, uruguaia, 36 anos, mestra em química; Eugenio Foresti, brasileiro, 63 anos, doutor em engenharia hidráulica e saneamento; Guilherme Peixoto, brasileiro, 26 anos, mestre em engenharia hidráulica e saneamento; Liliana Margarita Borzacconi Vidal, uruguaia, 52 anos, doutora em engenharia química; Marcelo Zaiat, brasileiro, 41 anos, doutor em engenharia hidráulica e saneamento; Maria Bernadete Amancio Varesche Silva, brasileira, 48 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento; Nora Katia Saavedra del Aguila, peruana, 37 anos, doutora em engenharia hidráulica e saneamento

*País:* Brasil e Uruguai

**PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO A PARTIR  
DE AGUAS RESIDUALES PARA SER UTILIZADO  
COMO FUENTE ALTERNATIVA DE ENERGÍA**

# PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES PARA SER UTILIZADO COMO FUENTE ALTERNATIVA DE ENERGÍA

## RESUMEN

El hidrógeno es un combustible muy prometedor ya que su combustión es “limpia” (genera agua), tiene alto contenido energético y su utilización es muy versátil, por lo cual es considerado el combustible del futuro. A diferencia de otros combustibles, el H<sub>2</sub> no está disponible como tal en la naturaleza, por lo que hay que sintetizarlo a partir de compuestos con hidrógeno como el agua o la materia orgánica.

La producción de hidrógeno puede ser llevada a cabo a partir de combustibles fósiles, de biomasa y del agua ya sea por procesos químicos, físicos o biológicos. Los procesos biológicos tienen la ventaja de ser energéticamente menos costosos ya que no es necesario agregar energía para su obtención.

Uno de los procesos biológicos es la “fermentación oscura”, que llevan a cabo bacterias que fermentan compuestos orgánicos, produciendo hidrógeno. Si se utiliza materia orgánica de desecho es posible obtener un producto con valor agregado a partir del tratamiento de un desecho. La producción de hidrógeno a partir de efluentes residuales se ha empezado a estudiar en los últimos años, por lo que es aún poca la información disponible. En particular, es necesario optimizar las condiciones de operación de biorreactores para hacer este proceso eficiente.

Con este objetivo en común se están llevando a cabo proyectos de investigación en Uruguay y Brasil por grupos multidisciplinarios de microbiólogos e ingenieros. Se estudió la producción de hidrógeno en dos tipos de biorreactores (de manta de lodos en Uruguay y de lecho fijo en Brasil), utilizando aguas residuales de industrias de importancia para la región. Los resultados de estos trabajos muestran que es factible la producción de hidrógeno en las condiciones ensayadas. Estos resultados son muy



prometedores para desarrollar una tecnología propia del Mercosur. Se ha logrado una interrelación científica entre los investigadores de ambos países que es fundamental para avanzar más rápidamente en el desarrollo de esta área.

## INTRODUCCIÓN

La mayor parte de la energía que se utiliza mundialmente se obtiene de combustibles fósiles. El uso de estos combustibles acarrea grandes problemas ambientales; entre ellos el principal es la emisión de gases que contribuyen al efecto invernadero. El hidrógeno es una fuente de energía muy prometedora, incluso en diversos ámbitos es considerado el combustible del futuro.

### IMPORTANCIA DEL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE

El hidrógeno es un combustible que tiene grandes ventajas por ser limpio, renovable y con alto contenido energético (2,75 veces mayor que los hidrocarburos). Tiene la gran ventaja de que se puede acumular ya que el gas se puede comprimir y guardar, un tema que viene siendo estudiado por varios grupos científicos en todo el mundo. Su utilización es muy versátil (desde dispositivos microelectrónicos a vehículos de transporte y grandes centrales eléctricas pueden utilizar esta tecnología). La desventaja que presenta es que, a diferencia de otros combustibles, el H<sub>2</sub> no está disponible como tal en la naturaleza, por lo tanto hay que sintetizarlo a partir de compuestos con hidrógeno como el agua o la materia orgánica.

### PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Uno de los procesos por los cuales se puede producir hidrógeno es mediante fermentación de compuestos orgánicos (proceso llamado "fermentación oscura"). Este proceso es llevado a cabo por bacterias que pueden transformar compuestos orgánicos en hidrógeno. Si se utiliza materia orgánica de desecho (por ejemplo: de efluentes industriales ricos en carbohidratos) es posible obtener un producto con valor agregado a partir del tratamiento de un desecho. Por lo tanto, además de solucionar un problema ambiental se está obteniendo energía renovable y limpia (HAWKES, 2002; SCHRÖEDER; SCHOLZ, 2003). La gran ventaja del proceso biológico es que no se necesita acoplar energía para la producción de H<sub>2</sub>, por lo que este proceso es atractivo económicamente además de solucionar un problema ambiental. En la Tabla 1 se observa que el costo de producción de hidrógeno por fermentación oscura es menor a los otros procesos existentes.

Tabla 1: Comparación de costos de producción de hidrógeno para sistemas con baja capacidad (100 – 1000 Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> .h<sup>-1</sup>) (DE VRIJE; CLAASSEN, 2003).

Tecnología	Costo de Producción EURO/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Reforma de vapor de gas natural	0,32
Electrólisis convencional	0,23
Bioproceso de producción de hidrógeno	0,25
Reforma a vapor a partir de biomasa	0,32
Electrólisis con electricidad generada por turbinas de viento	0,25
Electrólisis con electricidad generada por células fotovoltaicas	2,95

La producción de hidrógeno por fermentación a partir de efluentes residuales es un proceso que se ha empezado a estudiar en los últimos años, por lo cual es poca aún la información disponible.

#### PROCESO DE FERMENTACIÓN

La fermentación es un proceso que ocurre en la naturaleza en ambientes anaerobios en presencia de materia orgánica. Pero los microorganismos fermentadores no están solos en la naturaleza, sino que forman parte de una compleja cadena trófica que se ha llamado cadena de degradación anaerobia.

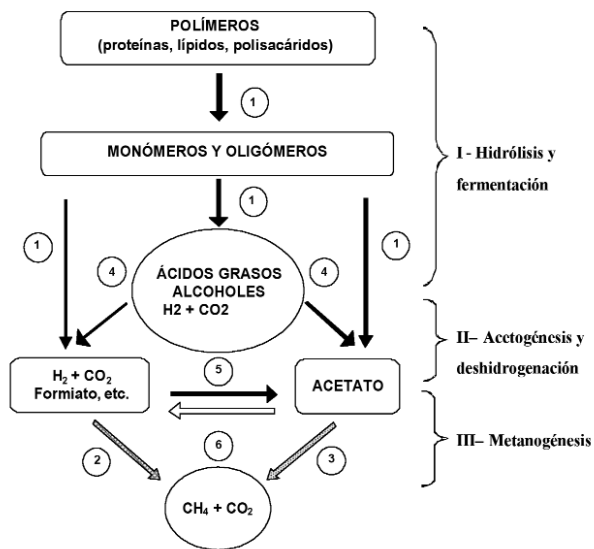
En los ecosistemas anaerobios la materia orgánica sufre una serie de procesos oxidativos secuenciales en los que participan distintos grupos de bacterias que culminan en la formación de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> (Fig. 1). Este proceso se produce en ausencia de aceptores de electrones inorgánicos (como pueden ser oxígeno, nitrato o sulfato) y en ausencia de luz. Los electrones son finalmente transferidos al CO<sub>2</sub>, que es el aceptor final en esta compleja cadena trófica. Podemos distinguir en el proceso tres etapas básicas: I) hidrólisis y fermentación, II) acetogénesis y III) metanogénesis, que permiten entender la necesidad de una estrecha cooperación entre los diferentes grupos fisiológicos de microorganismos de esta cadena trófica para que el proceso se lleve a cabo. La dependencia entre los grupos es tal que las bacterias de la última etapa dependen exclusivamente de los productos generados en las etapas previas para subsistir, pero su actividad puede afectar sustancialmente a las bacterias de las otras etapas al consumir sus productos metabólicos.

Para favorecer la obtención de hidrógeno a partir de compuestos orgánicos es necesario alterar esta cadena trófica de manera de evitar el último paso de consumo de hidrógeno por las bacterias metanogénicas y de favorecer las bacterias fermentadoras productoras de hidrógeno; también se debe evitar los otros procesos en los cuales se consume hidrógeno (homoacetogénesis). La máxima producción teórica de  $H_2$  a partir de glucosa es de 4 moles de  $H_2$ /mol gluc.

Para lograr este objetivo en reactores biológicos es necesario manipular las condiciones de operación de manera que se favorezcan las vías fermentativas de producción de hidrógeno y se desfavorezcan las vías de consumo de hidrógeno.

Fig. 1 - Esquema de degradación de la materia orgánica en condiciones metanogénicas

1) bacterias fermentadoras primarias, 2) metanogénicas hidrogenotróficas, 3) metanogénicas acetoclásticas, 4) fermentadoras acetogénicas, 5) y 6) homoacetogénicas. El proceso 6 se da principalmente en termofilia. I, II y III etapas del proceso global (Adaptado de SCHINK, 1997).



## TECNOLOGÍA UTILIZADA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

En bibliografía se reportan distintas configuraciones de reactores utilizadas para la producción de hidrógeno por fermentación anaerobia a partir de residuos. Entre otros, se encuentran: reactores de lecho fijo (CHANG;

LEE; LIN, 2002; LEITE, 2008), reactores de manta de lodos (MOHAN; BABU; SARMA, 2008; HUANG, 2004), quimiostatos (SIRIWONGRUNSONI, 2007) y también reactores en secuencia batch (BHASKAR; MOHAN; SARMA, 2008). En ningún caso se han definido aún parámetros de diseño que permitan la aplicación de la tecnología a escala real. Por lo tanto, este es un tema que aún necesita investigación.

En referencia al arranque de los reactores se ha reportado que el tratamiento térmico de inóculos favorece la producción de hidrógeno (CHANG; LIN, 2004; HAWKES, 2002, 2007) ya que favorece la formación de esporas y elimina las formas vegetativas. De esta manera es posible seleccionar organismos esporulados (en especial organismos del género *Clostridium* con alta capacidad de producir hidrógeno) y eliminar las bacterias consumidoras de hidrógeno (metanogénicas) que no resisten el tratamiento térmico.

Entonces, el desafío para mejorar la tecnología de producción de hidrógeno por fermentación oscura es tratar de manipular los sistemas de manera de llegar a los máximos rendimientos posibles. Esto se puede lograr optimizando el diseño de reactores y variando las condiciones de operación, tema en que aún queda mucho por estudiar.

#### OBJETIVO DE LOS PROYECTOS

Con el objetivo de estudiar distintas tecnologías y buscar las condiciones de operación que maximicen la producción de hidrógeno a partir de efluentes industriales de importancia para los países involucrados, se están llevando a cabo proyectos de investigación en paralelo en Uruguay y Brasil. En Uruguay se utilizaron reactores de manta de lodos y en Brasil reactores de lecho fijo. Ambos proyectos se realizan por grupos multidisciplinarios de microbiólogos e ingenieros.

Los objetivos específicos de los proyectos que se realizan en cada uno de los países son los siguientes:

##### Proyecto realizado en Uruguay

- Establecer las condiciones más adecuadas para el arranque de un reactor de manta de lodos (UASB) para producción de hidrógeno en lo que refiere a la necesidad de pretratamiento del inóculo.
- Estudiar la factibilidad de producir hidrógeno a partir de suero de queso (efluente de la industria quesera) en reactor de manta de lodos.

- Estudiar la influencia de la carga orgánica en la producción de hidrógeno (proyecto realizado en Brasil).
- Estudiar la influencia del material de soporte y el efecto de la porosidad del lecho de reactores de lecho fijo en la producción de hidrógeno.
- Estudiar la influencia del tiempo de retención hidráulica.
- Evaluar la viabilidad de generación de hidrógeno a partir de aguas residuales de industria de gaseosa en reactor de lecho fijo.
- Evaluar la viabilidad de generación de hidrógeno a partir de diferentes inóculos y diferentes aguas residuales en experiencias en batch.

Los proyectos científicos llevados a cabo en Brasil y Uruguay son complementarios debido a que utilizan diferentes tipos de reactores biológicos (UASB en Uruguay y de lecho fijo en Brasil) y diferente tipo de agua residual. A partir de ellos se ha iniciado una estrecha colaboración entre los investigadores de ambos grupos, lo que permitirá avanzar más rápido hacia la optimización del proceso. El trabajo en ambos países permitirá avanzar hacia el desarrollo de una tecnología de producción de energía renovable y “limpia” a partir de desechos. Se deben buscar tecnologías apropiadas a las realidades de los países del Mercosur. La interrelación científica entre los países del Mercosur es fundamental en este aspecto.

## ACTIVIDADES REALIZADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS URUGUAY

### METODOLOGÍA

Estudio de la necesidad de pretratamiento del inóculo

De acuerdo a resultados de pruebas en batch realizadas previamente en nuestro laboratorio se había encontrado un incremento de la actividad productora de hidrógeno luego del tratamiento térmico de biomasa metanogénica, lo que concuerda con los antecedentes bibliográficos reportados. En una primera etapa se evaluó la influencia del tratamiento térmico al inóculo previo al arranque de un reactor de manta de lodos para producción de biohidrógeno. Para ello se arrancaron en paralelo dos reactores de laboratorio de 15 litros cada uno alimentado con agua residual sintética a base de glucosa y nutrientes. El inóculo consistía de biomasa proveniente de un reactor UASB a escala real utilizado para el tratamiento de

efluente de maltería. Uno de los reactores fue inoculado con la biomasa tal cual se retiró del reactor real. El otro reactor se inoculó con la misma biomasa a la que previamente se le realizó un tratamiento térmico que consistió en el calentamiento a 100 °C por un tiempo de 45 min. Ambos reactores se operaron luego con un tiempo de residencia hidráulico de 24 h a una temperatura ambiente de 30 °C.

Se monitoreó la producción de ácidos grasos volátiles, DQO y pH en muestras de la alimentación y de la salida de ambos reactores. También se siguió la actividad de producción de hidrógeno de la biomasa y la producción de gas y análisis del mismo.

#### Operación del reactor con suero de queso

Resultados previos realizados en batch demostraron que el suero de queso presentaba una alta actividad en la producción de hidrógeno por lo tanto se decidió operar un solo reactor y evaluar la factibilidad de producción de hidrógeno utilizando esta agua residual como alimentación del reactor. Este reactor se está operando desde hace más de 200 días y se sigue operando variando las condiciones de operación para mejorar su eficiencia.

Características del reactor: UASB; volumen: 4,6 l; alimentación: suero de queso descremado con una concentración aproximada de DQO de 10 g/l. Se recibe de la planta industrial una vez por semana y se almacena a 4 °C para su conservación hasta el momento de uso. El suero descremado tiene una concentración de 60 g/l por lo que previo a su ingreso al reactor se diluye hasta una concentración de 10 g/l y se le agrega 0,2 gNaHCO<sub>3</sub>/gDQO para aportar alcalinidad a la alimentación. Se comenzó la operación con un TRH de 24 h para luego disminuirlo a 12 h debido a la obtención de metano en la primera condición.

Se realizó el seguimiento del reactor mediante análisis de DQO, ácidos grasos volátiles producidos como productos de fermentación, volumen de gas producido y concentración de SSV en el reactor.

Se realizó el seguimiento de la flora microbiana en muestras tomadas de los reactores utilizando medidas de actividad fisiológica productora de hidrógeno, FISH (Fluorescence in situ hybridization), recuento de bacterias por NMP y estudio de comunidades microbianas por T-RFLP, durante el arranque y en el estado estacionario.

Se realizó también el aislamiento de cepas productoras de hidrógeno en medios con glucosa como sustrato en condiciones anaerobias por diluciones sucesivas y mediante la técnica de *roll tube*.

## RESULTADOS OBTENIDOS

### Estudio de la necesidad de pretratamiento del inóculo

De acuerdo con los resultados del seguimiento de DQO, pH y ácidos grasos volátiles ambos reactores presentan el mismo comportamiento (figuras 3, 4, 5 y 6 respectivamente).

Figura 3 – Resultados del seguimiento de DQO para ambos reactores

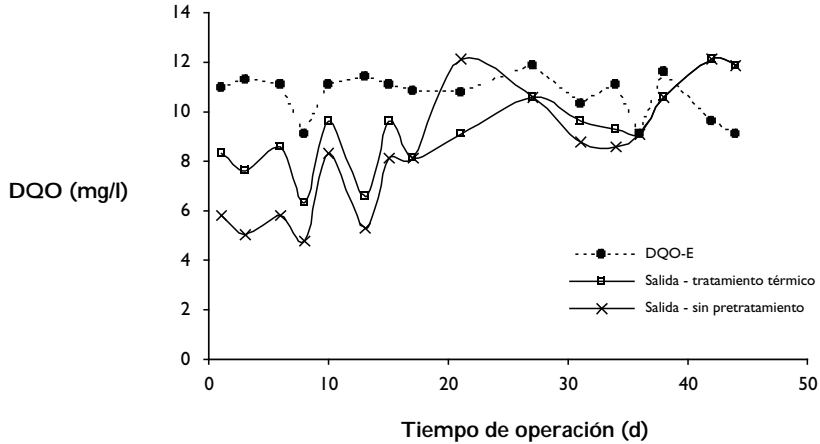
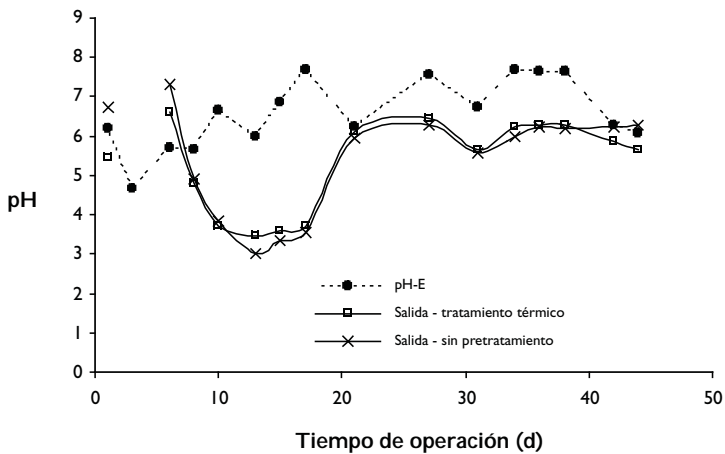


Figura 4 - Resultados del seguimiento de pH para ambos reactores



Durante los primeros 15 días de operación se verificó una disminución de pH a la salida por debajo de 4. Se comenzó a agregar NaOH a la alimentación de forma de ajustar el pH de la alimentación. Luego de eso la operación se estabilizó.

Figura 5 - Seguimiento de AGV a la salida del reactor sin pretratamiento

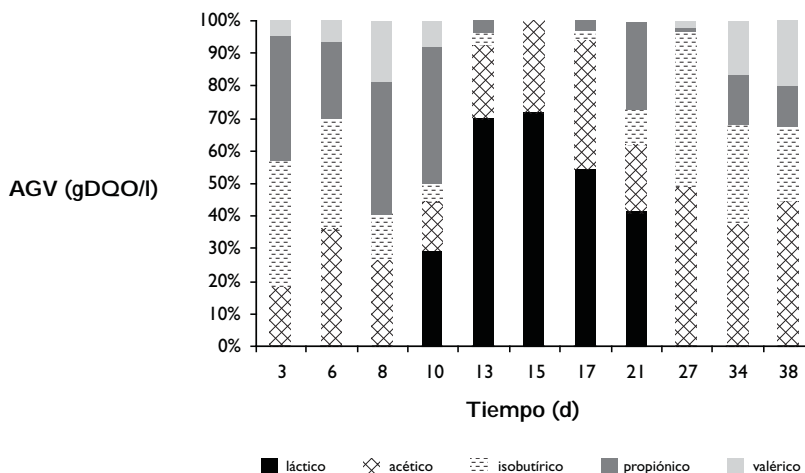
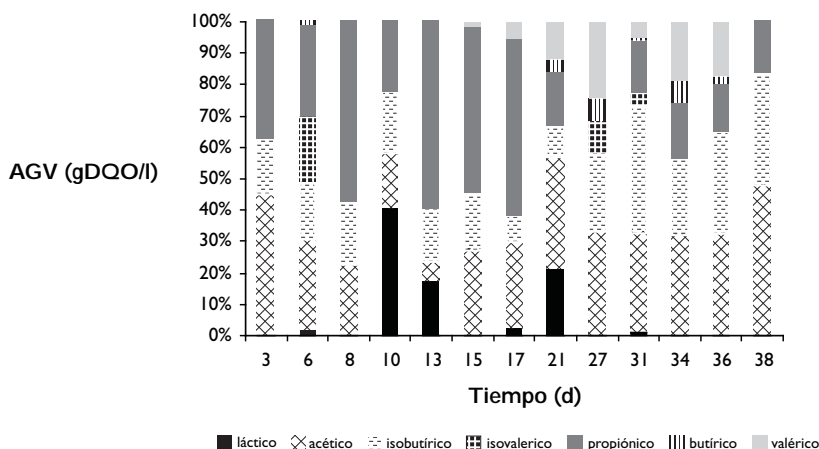


Figura 6 - Resultados del seguimiento de AGV para el reactor con pretratamiento térmico



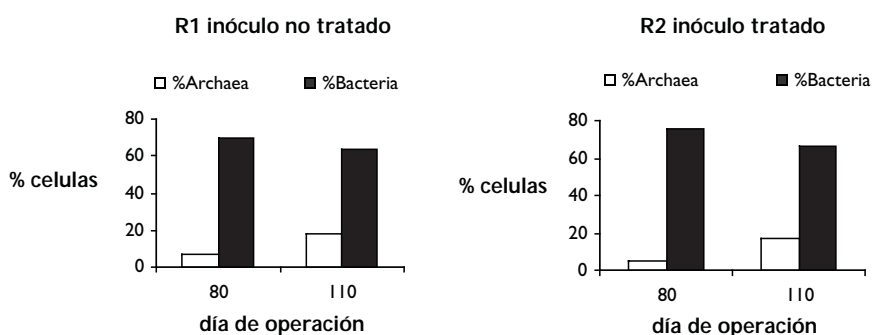


La composición de los AGV, como se puede observar en las figuras 5 y 6, cambió a lo largo de la operación. Mientras que el pH a la salida fue bajo (aproximadamente 3,5), se detectó fundamentalmente producción de ácido láctico. Luego, cuando se estabilizó, se observó principalmente formación de ácido acético, isobutírico y propiónico. A partir del día 20 de operación se comenzó a observar la producción de metano y una disminución en la producción de hidrógeno.

La actividad productora de hidrógeno presentó una gran dependencia del pH de operación del reactor. En aquellas muestras donde el reactor operó a pH encima de 5 no se obtuvo producción de hidrógeno y se obtuvo metano. Por lo que se concluye que el control del pH es fundamental para eliminar la metanogénesis y aumentar el rendimiento de producción de hidrógeno.

Se realizó la técnica de FISH para detectar bacterias metanogénicas en las muestras de reactor, utilizando la sonda Arc 915 dirigida para el dominio *Archaea* y la sonda Eub 338 para detectar los organismos del dominio *Bacteria*. Como se observa en la Figura 7, si bien al comienzo de operación del reactor se registra una menor proporción de células del dominio *Archaea* en el reactor inoculado con el inóculo tratado térmicamente, a los 110 días de operación esa diferencia ya no se observa.

Figura 7 – Resultados de recuento por FISH de células de *Archaea* (probables metanogénicas) y *Bacteria*



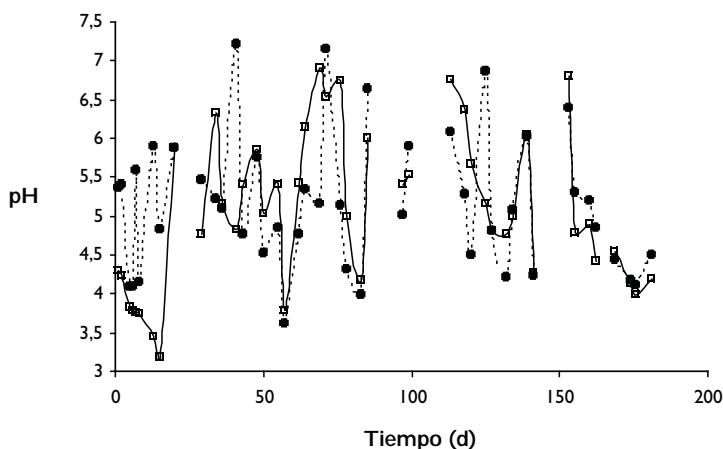
De lo presentado se puede afirmar que el tratamiento térmico del inóculo sirvió para eliminar la metanogénesis al arranque pero eso no facilitó el proceso ya que éste es mucho más dependiente de las condiciones de operación que de las de arranque.

Se realizó el recuento de bacterias productoras de hidrógeno de muestras de los dos inóculos sin tratamiento térmico (R1) y con tratamiento térmico (R2). Se obtuvieron los siguientes valores: para R1  $1,10 \times 10^7$  NMP/ml; para R2  $1,20 \times 10^8$  NMP/ml. Se observa entonces que el tratamiento térmico aumenta el número relativo de bacterias productoras de hidrógeno por volumen de lodo pero esto no se refleja en la actividad del reactor a lo largo del tiempo, que es mucho más dependiente de las condiciones de operación.

Operación del reactor con suero de queso

En las figuras 8, 9 y 10 se muestran los resultados del seguimiento de pH y ácidos grasos volátiles. Respecto al seguimiento de DQO se verificó durante toda la operación una remoción en el entorno del 20%.

Figura 8 - Seguimiento de pH a la entrada y salida del reactor



Se puede observar que al inicio de la operación se acidificó el reactor obteniendo pH por debajo de 3,5, luego mediante el agregado de alcalinidad a la alimentación se logró mantener el pH entre 4 y 5.

Figura 9 - Seguimiento de AGV a la entrada del reactor

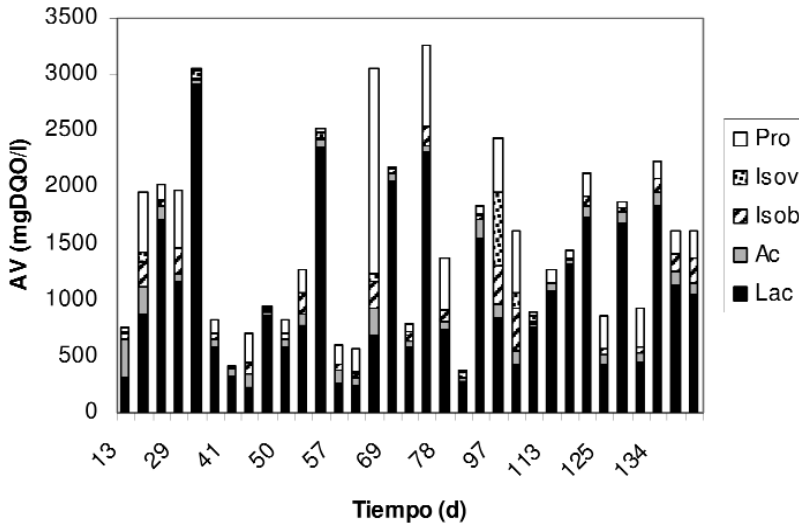
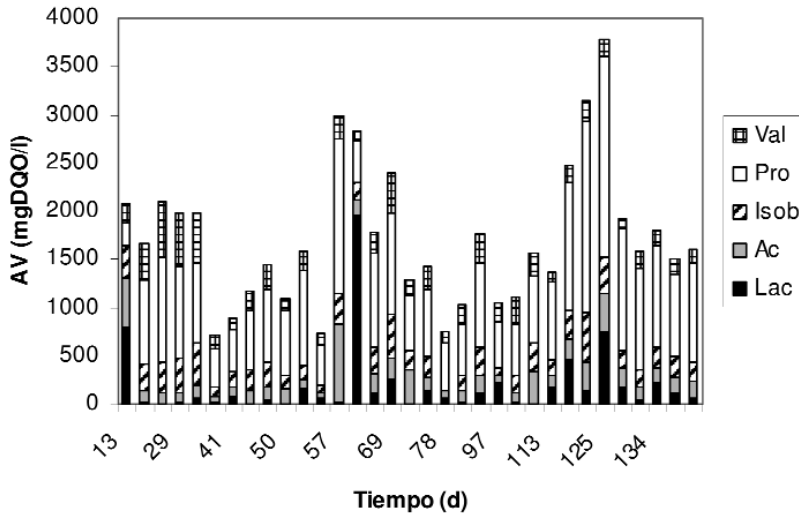


Figura 10 - Seguimiento de AGV a la salida del reactor



Respecto a la producción de AGV se observa que parte de la lactosa fermenta previo al ingreso al reactor (formación de ácido láctico). A la salida del reactor se obtiene fundamentalmente propiónico y acético en menor cantidad. La formación de propiónico no favorece la producción de hidrógeno por lo cual este es un aspecto en el que se debe profundizar.

Respecto a la producción de H<sub>2</sub>, se observó una marcada dependencia de la carga por unidad de biomasa (expresada como SSV). La producción de

H<sub>2</sub> se logró mantener estable para una carga de 2 gDQO/gSSV.d. En esa situación se obtuvo una producción de biogas de aproximadamente 2L/d con 20% de H<sub>2</sub>.

En relación a la biomasa desarrollada, presentó buenas características de sedimentación, no teniendo problemas de lavado de la misma en ningún momento. Respecto a la determinación de actividad productora de hidrógeno de la biomasa en el reactor, en algunas muestras no fue posible su determinación debido a que la producción de metano impidió determinar la producción de hidrógeno. En algunas muestras se obtuvo producción de metano incluso a pH 4,5.

Se realizó la técnica de FISH para detectar bacterias metanogénicas en las muestras de reactor. Utilizando la sonda Arc 915 dirigida para el dominio *Archaea* se pudo detectar células que hibridaron en todas las muestras analizadas, lo cual confirma el hecho de que las bacterias metanogénicas persisten en el reactor a pesar de las condiciones de operación adversas para esta flora.

Se realizó el recuento de bacterias productoras de hidrógeno en dos muestras, una tomada al comienzo de la operación y la otra a los 6 meses de operación obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2 - Recuento de bacterias productoras de hidrógeno

Fecha	Recuento por NMP/ml
26/03/08	9.0 x 10 <sup>11</sup>
21/11/07	>2,4 x10 <sup>11</sup>

Se observa un incremento en el número de bacterias productoras de hidrógeno por volumen de lodo con respecto a los reactores operados con glucosa.

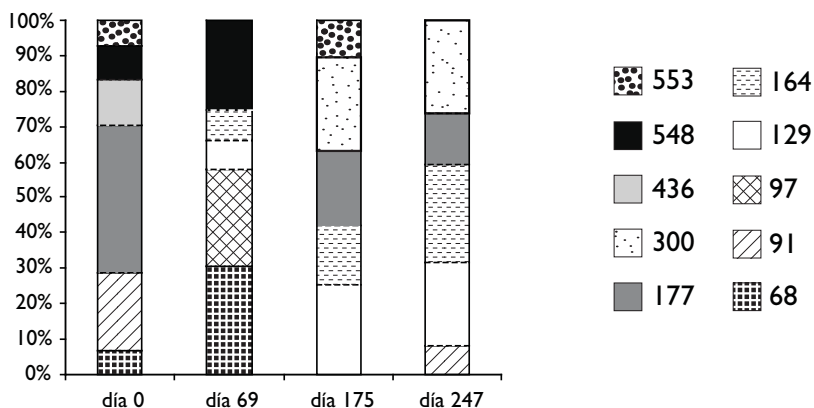
Se aislaron bacterias productoras de hidrógeno de los tubos del recuento por NMP, se asilaron 2 cepas (H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>) a partir del NMP de la muestra tomada el 21/11/07. Las cepas aisladas se caracterizaron mediante estudios morfológicos por tinción de Gram y estudios genéticos mediante la técnica de ARDRA y determinación de la secuencia del gen del ARNr de 16S. También se estudió su capacidad de degradar diferentes sustratos realizando curvas de crecimiento en medios de cultivo anaerobios suplementados con

diferentes sustratos, se evaluó el crecimiento por espectrofotometría a 600 nm.

Se observaron bacterias con morfología de coco-bastones en cadena que tiñeron de Gram positivos (en cultivos frescos). La comparación de la secuencia del gen del ARNr de 16S con secuencias depositadas en bancos de datos mostraron que tanto H1 como H2 presentaron una alta homología (99%) con el gen del ARNr de 16S de *Pectinatus portalensis* (GONZÁLEZ, 2004). Este microorganismo es anaerobio estricto fermentador capaz de producir hidrógeno y propiónico como productos. La presencia de este microorganismo explicaría la aparición de propiónico en el reactor.

Se eligieron cuatro muestras del reactor que presentaron alta y baja actividad productora de hidrógeno y se estudió la comunidad bacteriana mediante la técnica de T-RFLP (Fig. 11).

Figura 11 – Resultados del estudio de la comunidad microbiana del reactor alimentado con suero mediante T-RFLP. Cada color representa un pico en el cromatograma (T-RF) que se asocia a una especie de microorganismo



Se observa que la comunidad microbiana va cambiando con el tiempo de operación. Uno de los picos predominantes (129) se pudo correlacionar con el microorganismo *Megasphaera paucivorans* recientemente descrito (JUVONEN; SUIHKO, 2006). Este microorganismo es capaz de fermentar carbohidratos produciendo hidrógeno, butírico e isovalérico. La predominancia de este microorganismo explicaría la producción de hidrógeno en el reactor.

## CONCLUSIONES DEL TRABAJO REALIZADO EN URUGUAY

- El tratamiento térmico del lodo no es efectivo a largo plazo.
- El control del pH es crucial para la producción de hidrógeno.
- La metanogénesis no se inhibe a pH menores a 5.
- El control de la carga del reactor es fundamental para aumentar la producción de hidrógeno.
- Si bien el proceso es inestable, es factible producir hidrógeno a partir de efluente de la industria láctea.
- Dos especies de microorganismos del grupo de los Clostridium (de los géneros *Pectinatus* y *Megasphaera*) serían los responsables de la producción de hidrógeno en el reactor.
- Resta estudiar cómo inhibir la ruta fermentativa de producción de propiónico que presenta menor rendimiento en H<sub>2</sub>.

## ACTIVIDADES REALIZADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS BRASIL

De acuerdo a los objetivos planteados se dividió el trabajo en 3 etapas.

### Etapas 1

Se estudió la producción de hidrógeno a partir de sacarosa en un reactor de lecho fijo de flujo ascendente. Se evaluó el desempeño de diferentes materiales de soporte (arcilla, carbón vegetal y polietileno) y diferentes tiempos de retención hidráulica (0,5 y 2 h). En una segunda fase se testaron diferentes porosidades de lecho (50%, 75% y 91%) para un TRH de 0,5 h. En una tercera fase, se evaluó la capacidad de producción de hidrógeno en el reactor de lecho fijo a partir de aguas residuales de industria de gaseosa que contiene alta concentración de carbohidratos.

### Etapas 2

Se evaluó la producción de hidrógeno a partir de cuatro inóculos diferentes: inóculo metanogénico tratado térmicamente y tres inóculos provenientes de las biomasas adheridas a los diferentes soportes empleados.

### Etapas 3

Se evaluó la capacidad de producir hidrógeno a partir de diferentes aguas residuales: sacarosa (utilizada como control), agua residual domiciliaria,

vinaza (desecho de la producción de etanol a partir de maíz) y glicerina (desecho de la producción de biodiesel).

## METODOLOGÍA

### Etape I

Se evaluó la producción de hidrógeno en un reactor de lecho fijo de flujo ascendente (Fig. 12). Los reactores se construyeron con tubos de acrílico con diámetro interno de 80 mm y altura de 750 mm. En la primera fase se utilizaron tres materiales de soporte: arcilla expandida, carbón vegetal y polietileno de baja densidad. Se evaluaron dos tiempos de retención hidráulica (TRH): 0,5 y 2,0 h. En la segunda fase, diferentes porosidades del lecho fueron evaluadas (50%, 75% y 91%) con TRH de 0,5 h y con polietileno como soporte. En las dos primeras fases, los reactores se alimentaron con efluente sintético con sacarosa (890 mg/l) como sustrato. En una tercera fase, el reactor fue operado con aguas residuales de industria de gaseosas con TRH de 0,5 h y con polietileno como material de soporte. En las tres fases, el inóculo fue obtenido de la propia fermentación de la solución de alimentación mantenida por tres días a temperatura ambiente en un recipiente abierto.

Se realizó el seguimiento de los reactores determinando la producción de hidrógeno y metano por cromatografía gaseosa, la composición de los AGV por HPLC, alcoholes y acetona mediante el método de “headspace estático”, DQO, SSV y pH por métodos estándares.

Se tomaron muestras de la biomasa y se realizaron estudios microbiológicos que incluyeron análisis microscópico, análisis de comunidades microbianas de bacterias y de hongos por DGGE e identificación de las bandas por clonado y secuenciación.

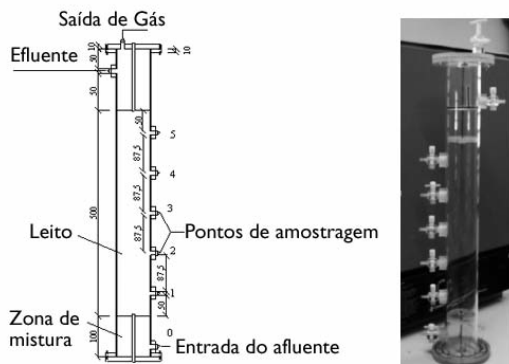


Figura 12 - Reactor de lecho fijo utilizado en los experimentos

## Etapa 2

La segunda etapa fue desarrollada en cuatro reactores por lotes con 100 ml de volumen líquido y 2 g de inóculo. Los reactores fueron alimentados con sacarosa en la misma concentración utilizada en la primera etapa. Se utilizaron cuatro inóculos diferentes:

- A. Microorganismos adheridos a arcilla expandida en reactor de lecho fijo.
- B. Microorganismos adheridos a carbón vegetal en reactor de lecho fijo.
- C. Microorganismos adheridos a polietileno en reactor de lecho fijo.
- D. Microorganismos de reactor UASB sometido a tratamiento térmico.

## Etapa 3

Se utilizaron cuatro reactores con volumen total de 2000 ml y cuatro aguas residuales sintéticas con sacarosa (control), agua residual municipal, vinaza de producción de etanol de maíz e desecho de producción de biodiesel (glicerina).

## RESULTADOS

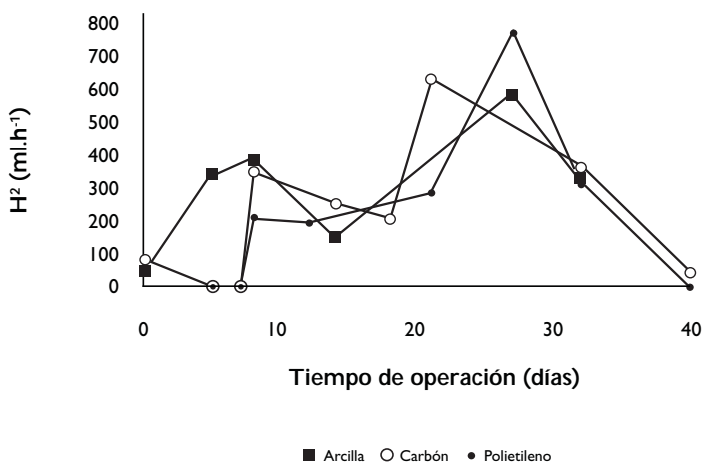
### Etapa I

#### *Fase 1 – Evaluación del material de soporte*

Los materiales de soporte utilizados no influyeron en la producción de hidrógeno, que llegó a 6,8 mol H<sub>2</sub>/mol sacarosa para TRH de 0,5 h y a 5,1 mol H<sub>2</sub>/mol sacarosa para TRH de 2,0 h, indicando que el TRH si tuvo influencia en la producción de hidrógeno con un incremento de 33% para el TRH más bajo. Sin embargo, la producción de hidrógeno fue siempre efímera con un valor máximo que se alcanzaba después de corto tiempo de operación seguido de una queda considerable, como se puede ver en la Figura 13. Esta producción por poco tiempo está relacionada con el crecimiento de los microorganismos que se quedaban retenidos en el lecho, disminuyendo la carga orgánica específica aplicada. Así, para intentar controlar la retención de los microorganismos en el lecho fijo, fue evaluado el incremento en la porosidad del lecho.

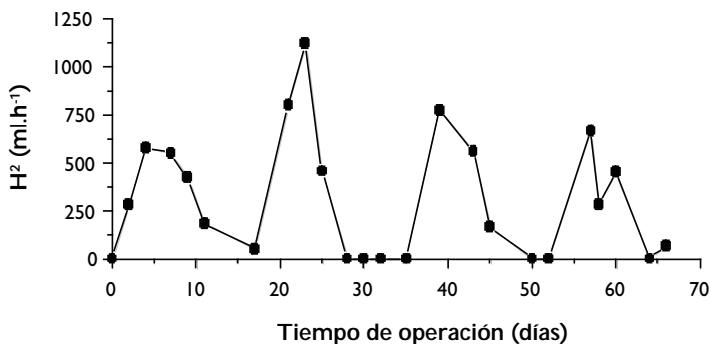


Figura 13 – Producción de hidrógeno en reactor de lecho fijo para TDH 0,5 h



Esta fase explicitó la influencia de altas porosidades del lecho (91%) en la estabilidad de la producción de hidrógeno. La mayor porosidad permitió que los organismos retenidos en los intersticios del material soporte fuesen lavados periódicamente, resultando en una producción también periódica de hidrógeno (Fig. 14). Así, quedó claro que el control de la retención de la biomasa es de fundamental importancia para que se logre una producción continuada de hidrógeno en reactores de lecho fijo.

Figura 14 – Producción de hidrógeno en reactor de lecho fijo para TDH 0,5 h y con porosidad de lecho de 91%



### Fase 3 - Producción de hidrógeno a partir de aguas residuales de industria de gaseosa

El desecho líquido de industria de gaseosa fue elegido por contener altas concentraciones de carbohidratos y bajas concentraciones de nitrógeno, otra característica que puede contribuir al control del crecimiento y retención de la biomasa en el soporte. Los resultados fueron excelentes en relación con la producción continuada de hidrógeno (por 70 días) con valor promedio de 4,2 mol H<sub>2</sub>/mol carbohidrato. En ese caso, el crecimiento y retención de la biomasa el lecho fijo fue controlado por la limitación de nitrógeno en el agua residual. Otro experimento con adición de nitrógeno en proporciones suficientes para síntesis celular comprobó esa hipótesis con producción de hidrógeno por apenas 10 días. Con el incremento en la concentración de la biomasa, la producción descendió hacia cero después de 10 días de operación.

### ESTUDIOS MICROBIOLÓGICOS

Evaluación de los organismos por técnicas de biología molecular indicaran la presencia de organismos de los géneros *Clostridium* y *Enterobacter* en los reactores de lecho fijo.

#### Etapa 2

La segunda etapa comprobó la influencia importante del origen del inóculo en la producción de hidrógeno (Tabla 3). La biomasa obtenida del reactor de lecho fijo con arcilla como material soporte fue la más eficiente en la producción de hidrógeno no obstante el material soporte no presentó influencia en la operación del reactor de lecho fijo. La biomasa sometida a tratamiento térmico presentó la menor actividad en producción de hidrógeno entre las ensayadas.

Tabla 3 - Producción específica de hidrógeno para cada inóculo evaluado.

Inóculo	Actividades específicas $\mu\text{mol H}_2 \cdot (\text{g de SSV}\cdot\text{h})^{-1}$
Arcilla	155
Carbón	125
Polietileno	98
UASB-tratamiento térmico	66

### Etapa 3

Los resultados obtenidos con diferentes aguas residuales son presentados en la Tabla 4. Vinaza fue el agua residual con mayor capacidad de generación de hidrógeno, con valores mayores que el control (sacarosa). Aguas residuales domiciliarias y glicerina presentaran potencialidades inferiores, pero así mismo son aguas que pueden ser evaluadas para producción de hidrógeno.

Tabla 4 - Máxima actividad específica con diferentes aguas residuales

Agua residual	Máxima actividad específica $\mu\text{mol H}_2 \cdot (\text{g de SSV}\cdot\text{h})^{-1}$
Sacarosa (control)	2,43
Agua residual municipal	1,05
Vinaza	3,08
Glicerina	0,80

### CONCLUSIONES

Los materiales de soporte no afectan a la producción de hidrógeno en reactores LFFA.

La operación de reactores LFFA con TRH de 0,5 y 2 h y porosidades de lecho de 50% y 75% logró producir hidrógeno pero por períodos cortos de tiempo debido a que se terminaron favoreciendo rutas metabólicas no productoras de hidrógeno y se produjo la reducción del volumen útil del reactor.

La operación con TRH de 2 h logró ser la más beneficiosa para producir ácidos y alcoholes en forma estable.

La operación de reactor LFFA con porosidad 91% y TRH 0,5 h logró producir hidrógeno, pero en forma cíclica.

Los microorganismos que predominaron fueron *Clostridium* y *Enterobacter* que pueden estar relacionados con la producción de hidrógeno.

La inoculación natural por fermentación del agua residual fue más adecuada que la inoculación con lodo de reactor metanogénico tratado térmicamente.

Es posible producir hidrógeno con cualquiera de las aguas residuales testadas, siendo la que presentó mayor actividad la vinaza.

### CONCLUSIONES GENERALES DE LOS DOS TRABAJOS

Es posible producir hidrógeno utilizando aguas industriales tanto usando reactores UASB como LFFA.

La producción de hidrógeno es inestable, con períodos de baja y alta producción.

El pH es una variable muy importante a controlar

La operación de los reactores con alta carga favorece la producción de hidrógeno.

### PERSPECTIVAS

Se evaluará la operación de los reactores aumentando la carga y variando los TRH.

Se estudiará la utilización de otros diseños de reactores que favorezcan la producción de hidrógeno.

Se evaluarán otras aguas residuales de importancia para el Mercosur.

Se estudiarán las vías metabólicas de los microorganismos productores de hidrógeno para determinar como favorecer su crecimiento.

Se evaluarán otros inóculos que no contengan bacterias metanogénicas para optimizar el arranque de reactores.

Se estudiará el uso del biogás producido en estos biorreactores de producción de hidrógeno en celdas de combustible para la producción de energía.

### BIBLIOGRAFÍA

BHASKAR, Y.V.; MOHAN, S.; SARMA, P.N. Effect of substrate loading rate of chemical wastewater on fermentative biohydrogen production in biofilm configured sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 15, p. 6941-6948, 2008.

CHANG, F-Y.; LIN, C-Y., Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Inter Jour Hydrogen Energy*, v. 29, n. 1, p. 33-39, 2004.

- CHANG, J. S.; LEE, K. S.; LIN, P. J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactor. *Inter Jour Hydrogen Energy*, n. 27, p. 1167-1174, 2002.
- DE VRIJE, T.; CLAASSEN, PAM. *Bio-methane & Bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production*. The Hague: Dutch Biological Hydrogen Foundation, 2003. p. 103-121.,
- GONZÁLEZ, J. M. et al. *Pectinatus portalensis* nov. sp.: a relatively fast-growing, coccoidal, novel *Pectinatus* species isolated from a wastewater treatment plant. *Antonie van Leeuwenhoek*, n. 86, p. 241–248, 2004.
- HAWKES, F. R. et al. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. *Inter Jour Hydrogen Energy*, n. 32, p. 172 – 184, 2007.
- \_\_\_\_\_ et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimization. *Int Journal of Hydrogen Energy*, n. 27, p.1339-1347, 2002.
- HUANG, G. H. et al. Study on hydrogen production with hysteresis in UASB. *Chemosphere*, n. 54, p. 815-821, 2004.
- JUVONEN, R.; SUIHKO, M. L. *Megasphaera paucivorans* sp. nov., *Megasphaera sueciensis* sp. nov. and *Pectinatus haikarae* sp. nov., isolated from brewery samples, and emended description of the genus *Pectinatus*. *Int J Syst Evol Microbiol.*, v. 56, n. 4, p. 695-702, 2006.
- LEITE, J. A. C. et al. Application of anaerobic packedbed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. *Inter Jour Hydrogen Energy*, n. 33, p. 579-586, 2008.
- MOHAN, S. V.; BABU, V.L.; SARMA, P. N. Effect of various pretreatment methods on anaerobic mixed microflora to enhance biohydrogen production utilizing dairy wastewater as substrate. *Bioresource Technology*, n. 99, p. 59–67, 2008.
- SCHRÖDER, U.; SCHOLZ, F. Bacterial batteries. *Nature Biotechnology*, v. 21, n. 10, p. 1151-1152, 2003..
- SIRIWONGRUNGSON, V.; ZENG, R. J.; ANGELIDAKI, I. Homoacetogenesis as the alternative pathway for H<sub>2</sub> sink during thermophilic anaerobic degradation of butyrate under suppressed methanogenesis. *Water Research*, n. 41, p. 4204 – 4210, 2007.

## 7. Esquema de los trabajos y comparación de los resultados Uruguay-Brasil

		Uruguay	Brasil
Objetivo 1	Arranque y diseño	Efecto de tratamiento térmico de inóculo	Efecto de diferentes materiales de soporte, de la diferente porosidad y de diferentes inóculos
	Metodología	Dos reactores UASB 15 l	Tres reactores lecho fijo flujo ascendente (LFFA). Ensayos en Batch con inóculos provenientes de reactor metanogénico con tratamiento térmico y de reactores LFFA con diferente material de soporte
	Resultados	El tratamiento térmico no aumenta la producción de hidrógeno. El tratamiento térmico no disminuye el tiempo de arranque y no influye en la producción de hidrógeno a largo plazo	El material de soporte no afectó a la producción de hidrógeno. Una mayor porosidad aumentó la producción de hidrógeno. Biomasa obtenida de fermentación natural presentó actividades mayores cuando comparada con lodo metanogénico sometido a tratamiento térmico.
Objetivo 2	Utilización de diferentes aguas residuales	Estudiar la factibilidad de producción de hidrógeno con agua residual de industria láctea.	Estudiar la factibilidad de producción de hidrógeno con agua residual de industria de gaseosa, de producción de etanol y de producción de biodiesel.
	Metodología	Ensayos en Batch. Operación de reactor UASB de 4,6 l con suero lácteo de producción de quesos.	Ensayos en Batch
	Resultados	Es factible la producción a partir de efluente de suero de queso con alto rendimiento.	Es factible la producción a partir de diferentes efluentes, con una ventaja para la vinaza.

		Uruguay	Brasil
Objetivo 3	Operación	Estudiar el efecto de la diferente carga orgánica en la producción de hidrógeno a partir de suero de queso en reactores UASB	Estudiar el efecto del diferente tiempo de residencia hidráulico en la operación de reactores de LFFA
	Metodología	Reactor UASB 4,6 l operado con diferente carga orgánica (1,5 y 3,5 gDQO/gSSV.d.) alimentado con suero de queso	Tres reactores LFFA con diferentes soportes alimentados con efluente de sacarosa
	Resultados	El aumento de la carga del reactor favorece la producción de hidrógeno en UASB.	El TRH influyó la producción de hidrógeno, pero la carga orgánica específica es factor determinante para que altas y continuadas producciones de hidrógeno sean obtenidas.
Objetivo 4	Estudio de la microbiología de los sistemas	Estudio de los microorganismos predominantes en reactores UASB productores de Hidrógeno	Estudio de microorganismos predominantes en reactores LFFA productores de hidrógeno
	Metodología	Análisis microscópico, recuento por NMP, aislamiento y caracterización, FISH, T-RFLP	Análisis microscópico, análisis de comunidades por DGEE, clonado y secuencia.
	Resultados	Presencia de organismos de los géneros <i>Pectinatus</i> y <i>Megasphaera</i> , probables productores de hidrógeno. Las bacterias metanogénicas persisten en condiciones de bajo pH.	Predominancia de bastones gram positivos y gram negativos presencia de hongos y levaduras. Baja diversidad que no se afecta por el material de soporte. Presencia de organismos de los géneros <i>Clostridium</i> y <i>Klebsiella</i> , posibles involucrados en la producción de hidrógeno.
Principales problemas a solucionar		Persistencia de metanogénesis Operación inestable. Baja estabilidad Bajo rendimiento Producción de propiónico	Alta tasa de crecimiento de bacterias causa obstrucción de los reactores Baja estabilidad Producción de etanol

# CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA

---

## MENÇÃO HONROSA

*Autores:*

Alan Fernando Morán, 18 anos, e Mathias Demian Efron, 18 anos, alunos da Escola Técnica nº 3 María Sanchez de Thompson

*Professor-Orientador:* Miguel Alejandro Rodríguez, 39 anos

*País:* Argentina

## COSECHANDO BIOHIDRÓGENO DE LAS BACTERIAS



# COSECHANDO BIOHIDRÓGENO DE LAS BACTERIAS

## RESUMEN

La abundancia de radiación solar, agua en todas sus variantes, bacterias y los vientos favorables del océano Atlántico, son en su conjunto y combinadas, una rica fuente de energía gratuita y limpia que puede ser usada para la producción de biohidrógeno, y de esta forma permitiría que no se contaminen los frágiles ecosistemas. Para esto nos valemos de la tecnología, con el propósito de producir un combustible no contaminante como el hidrógeno de forma biológica, utilizando como fuente de extracción de estos gases, el agua en todas sus variantes asociada con bacterias. El proyecto demostrativo de bajo costo de fabricación pretende dar a conocer la producción y utilización del biohidrógeno como combustible por un método no tradicional. Se contempla básicamente el diseño y construcción de un prototipo de celda de combustible microbiana con membrana separadora, la cual presenta una estructura simple, tamaño reducido, construido de material transparente con el fin de realizar mejor su evaluación, procurando la seguridad en el sistema de generación de gases. Con la integración de electrodos y membrana de separación no tradicionales para este tipo de sistemas, a un potencial eléctrico de 0,80 mV, este dispositivo electroquímico es capaz de producir biohidrógeno a partir de aguas residuales o contaminadas.

## INTRODUCCIÓN

Las necesidades energéticas mundiales crecen exponencialmente; sin embargo, las reservas actuales de combustibles fósiles se agotan vertiginosamente, lo que ha llevado a explorar nuevas fuentes energéticas alternativas y renovables. El más auspicioso reemplazante de los combustibles fósiles es el hidrógeno, considerando su alta capacidad energética y que su combustión

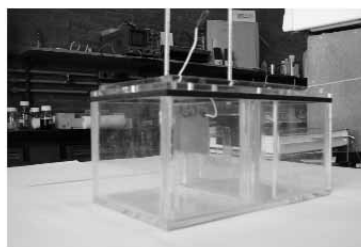
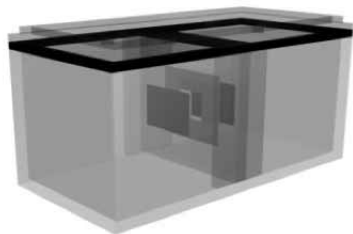
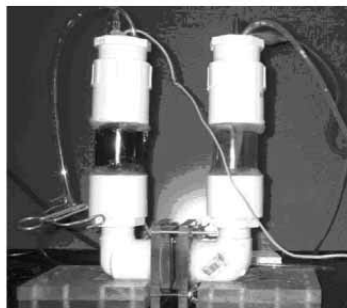
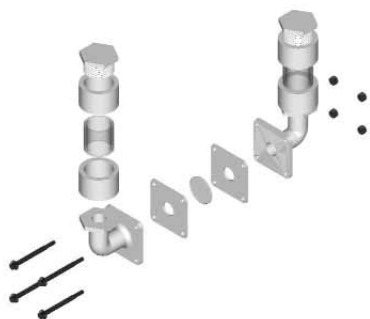
sólo genera agua como subproducto o residuo. Los métodos de producción actuales no son lo suficientemente eficientes y económicos para suplir las necesidades mundiales de hidrógeno. Hasta ahora, la producción de hidrógeno gaseoso susceptible de ser empleado como vector energético es una tarea compleja. No hay fuentes naturales de este gas y hay que extraerlo del agua mediante el proceso de electrólisis en el cual se produce una reacción química no espontánea y una sustancia química se transforma en otra. Esta transformación consiste en una ganancia o pérdida de electrones, es decir, en una reacción de reducción u oxidación respectivamente, mediante la intervención de un electrodo, que hace de fuente o receptor de electrones, y de la transmisión de la corriente eléctrica en la disolución electrolítica, que permite el transporte de las sustancias o los iones del seno de la solución hacia los electrodos en condiciones especiales de presión y temperatura. Su elaboración actualmente consume mucha energía. En las celdas de combustibles el oxígeno y el hidrógeno se combinan en presencia de un catalizador y producen electricidad. Algunas versiones orgánicas de estas células utilizan microorganismos y residuos orgánicos para realizar la misma función. Se sabía que los microbios en estos dispositivos estándar podían romper compuestos orgánicos para generar electricidad directamente. Si los electrones que portan la carga eléctrica se combinan con los protones que los microbios producen en el proceso se podría pensar en la producción de hidrógeno gaseoso en una suerte de electrolisis microbiana a un potencial eléctrico mucho mas bajo que el de la electrolisis.

## PROPUESTA

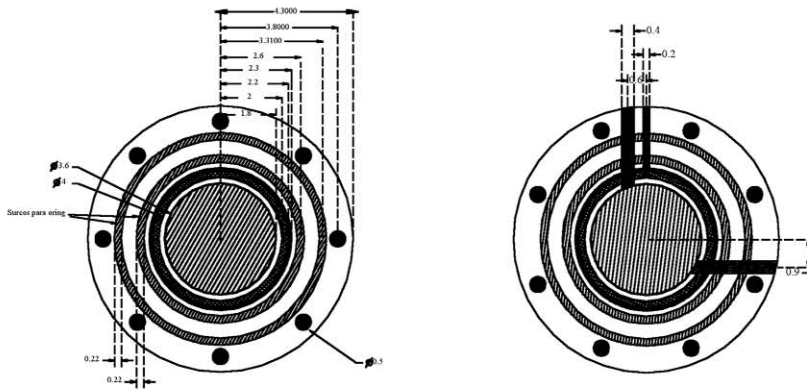
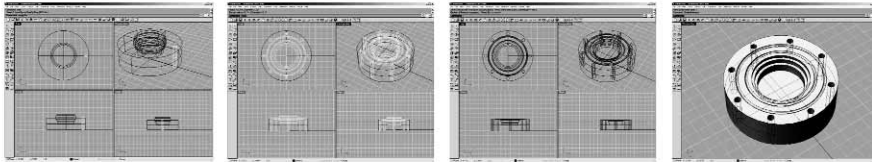
El propósito de este proyecto es el de diseñar, fabricar y caracterizar un prototipo de celda para producción de biohidrógeno bacteriana con membrana separadora, de bajo costo y estructura simple, con el fin de obtener la mejor combinación de materiales, electrodos, diafragmas, con el objetivo de lograr biohidrógeno a un bajo potencial eléctrico.

## DESARROLLO

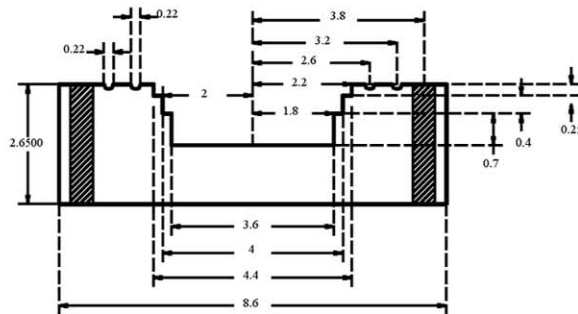
Se realizaron varios diseños de prototipos previos hasta llegar al diseño final utilizado.



Después de realizar pruebas y experiencias con los otros prototipos, se procedió a realizar un nuevo diseño de generador de biohidrógeno en este caso se eligió la forma circular ya que ésta soporta más las presiones, y además por una mejor circulación dentro del contenedor de los gases para que no se produzca acumulación de los mismos en los vértices como ocurre en diseños cuadrados o rectangulares.

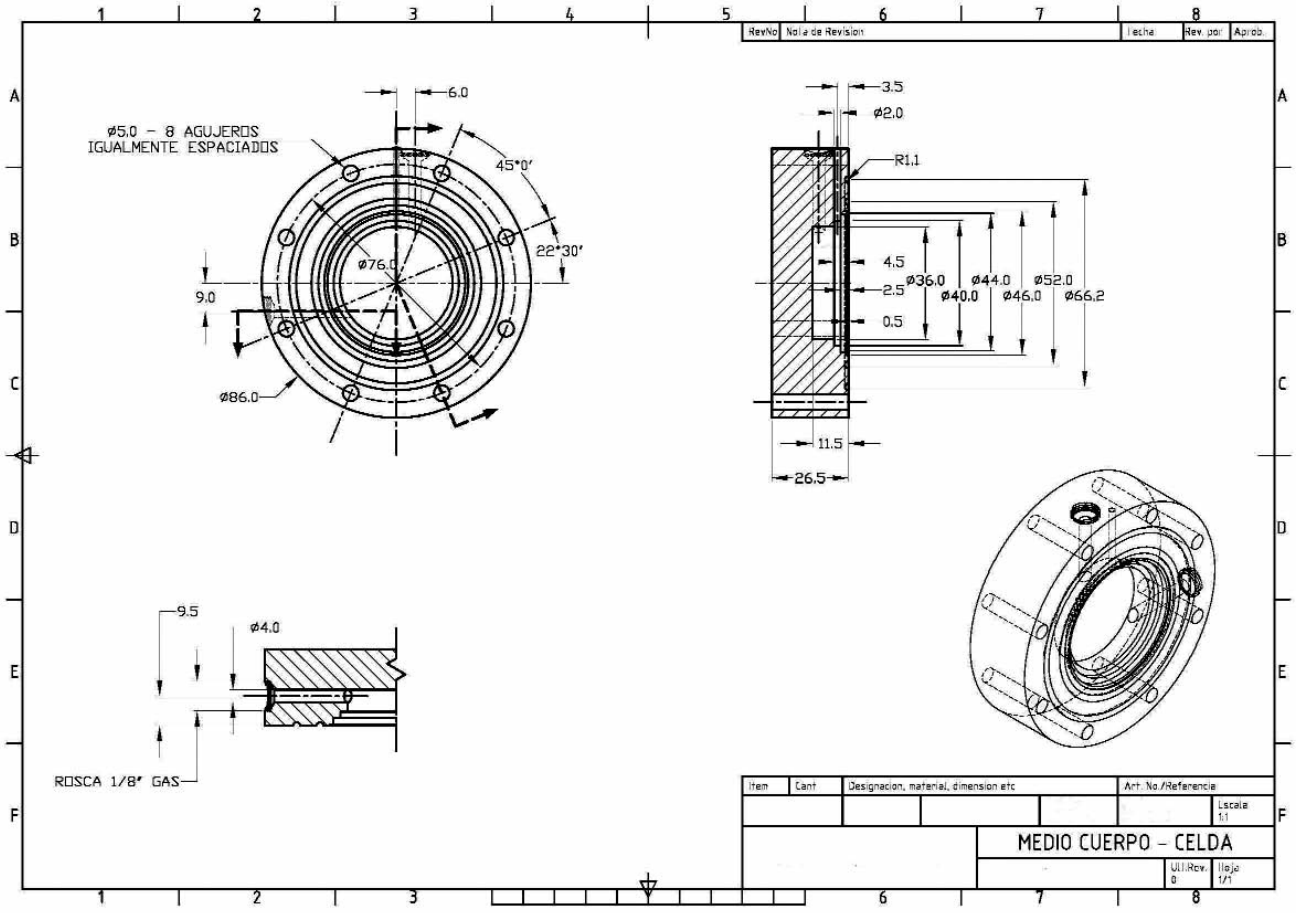


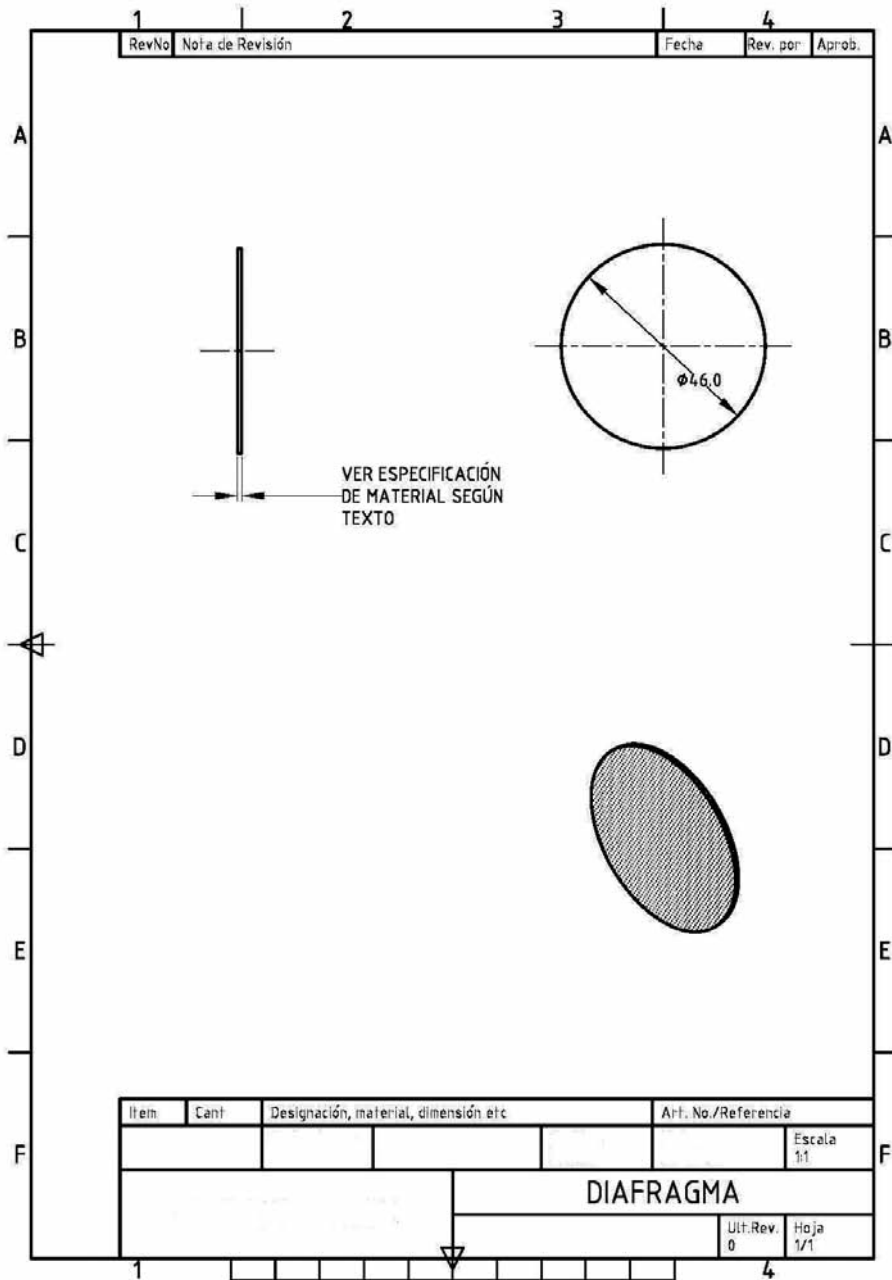
**VISTA SUPERIOR**

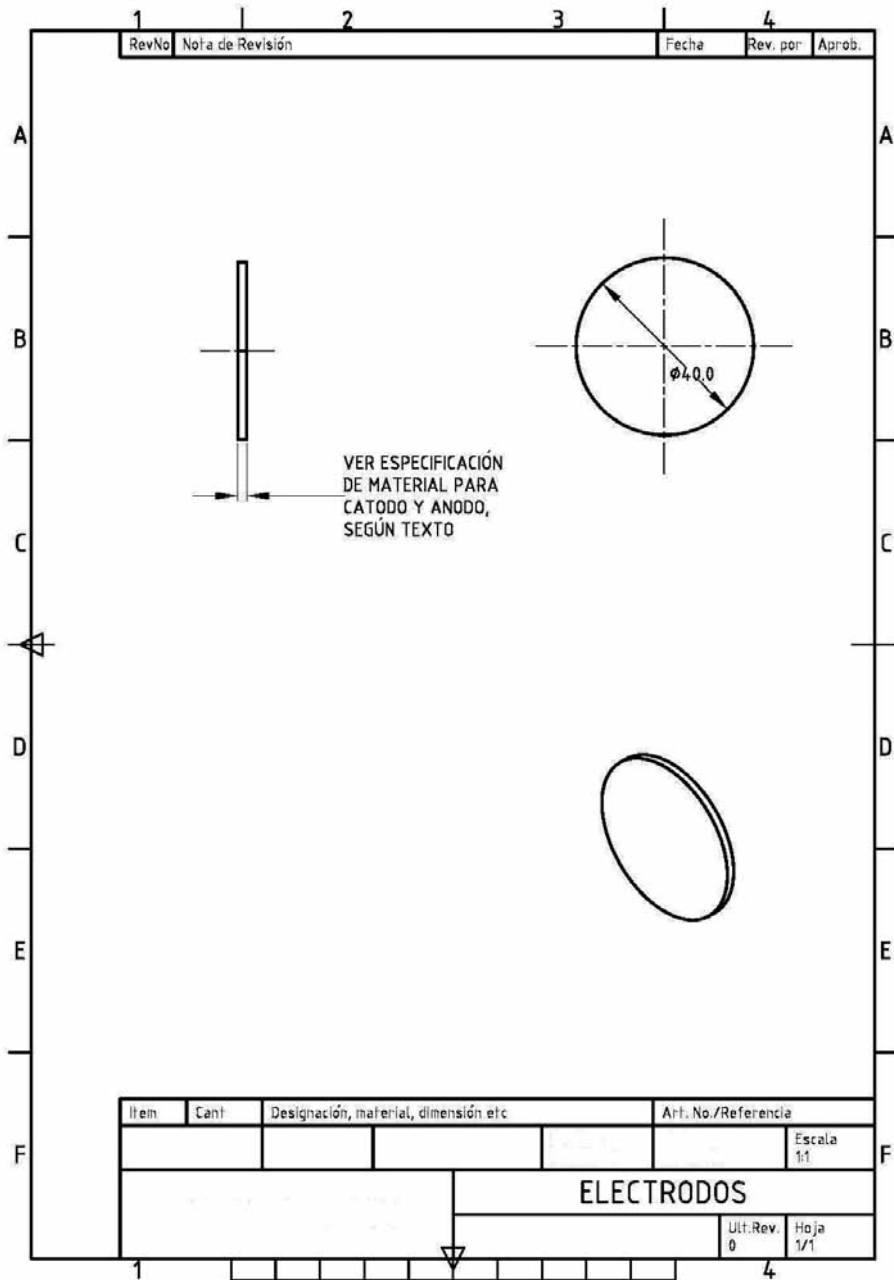


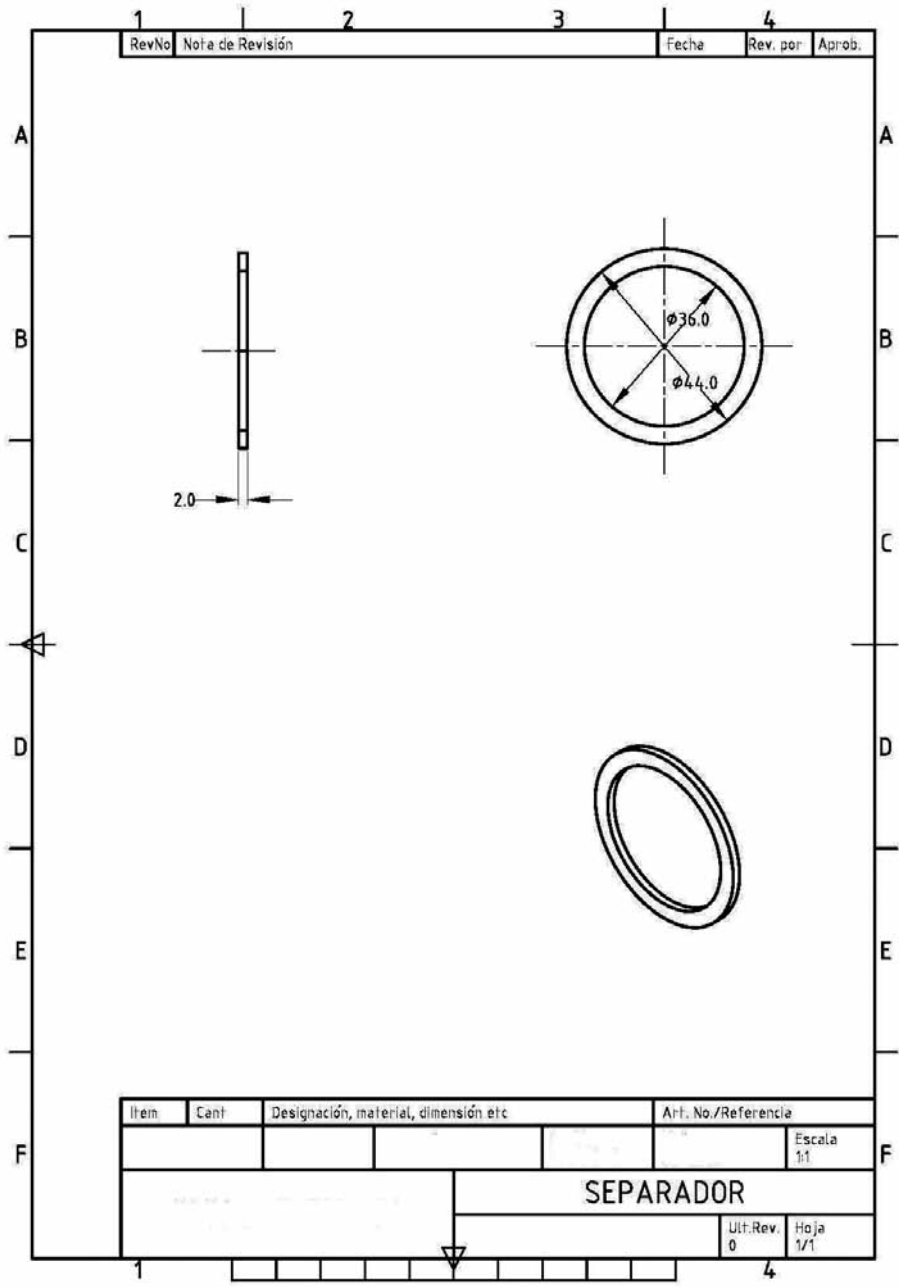
**CORTE TRANSVERSAL**

Nota: todas las unidades estan en centimetros

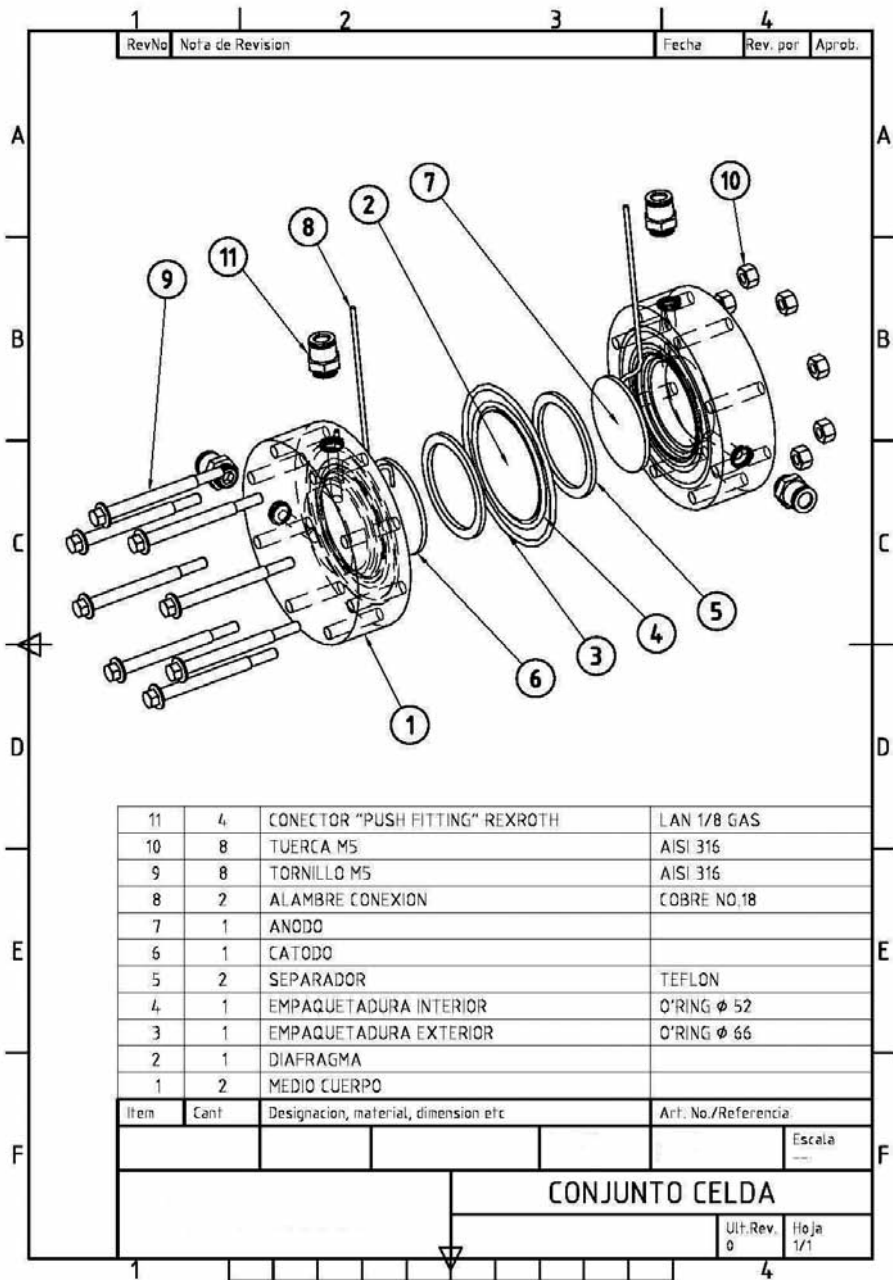


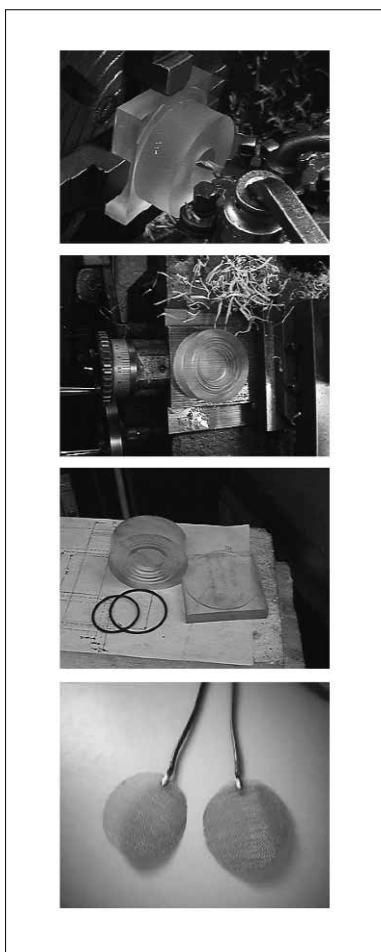










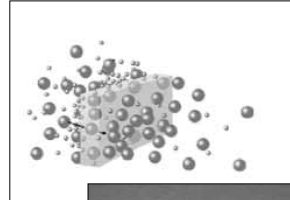


El material de la celda de producción de biohidrógeno fue de acrílico, y se utilizó este material con el propósito de observar cuidadosamente la evolución de los gases en cada electrodo dentro de la celda, ya que el acrílico es transparente, además de ser un material estable e inerte a la solución fuertemente alcalina utilizada como electrolito en el cátodo. Se procedió a su construcción según los planos y 3d anteriormente presentados. Se realizó su construcción con un torno manual. Los tornillos y tuercas usados para apretar el ensamble fueron de acero inoxidable 316 y para lograr un buen sellado se utilizaron 2 o-rings de 6,6 y 5,2 cm de diámetro. Se utilizó el níquel como metal de electrodo para el cátodo (material catódico). El electrodo se realizó en dos versiones: una cortando un círculo de 4,5 cm de diámetro de una malla de acero cromo-níquel y la otra utilizando chapa de acero cromo-níquel a la que se le realizó un electrodo de níquel, con un área expuesta de 10,17 cm<sup>2</sup>. El níquel tiene alta actividad catalítica para el HER (Reacción de Evolución de Hidrógeno, por sus siglas en inglés) en

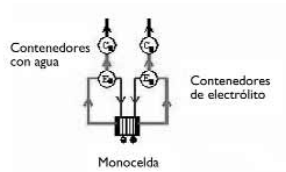
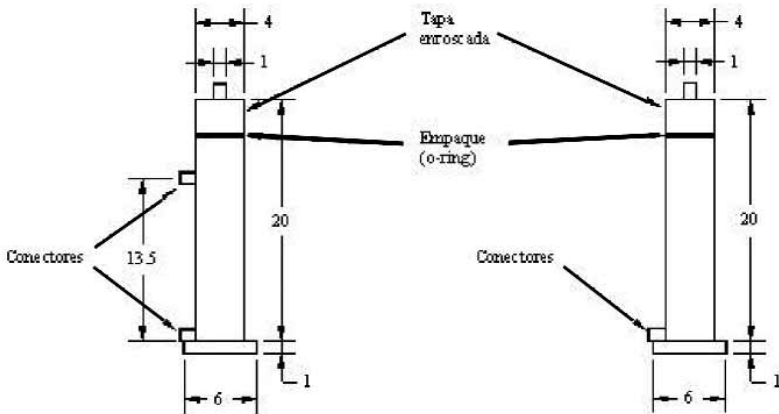
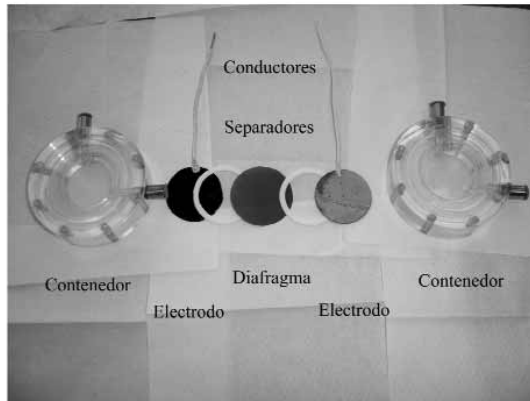
aleaciones de níquel; en este caso se incorporó por medio de un electrodepósito que se le realizó al electrodo, que dio como resultado microporos después del codepósito que ayudaron a la mejor reacción del electrodo. Para el contacto eléctrico entre el electrodo y el conductor eléctrico se usó cable unipolar de 1,5, al que se lo unió por medio de una soldadura de estaño que se recubrió con poxipol transparente, para ayudar a soportar el medio fuertemente alcalino. La separación entre electrodos fue de 1 cm, además de un recubrimiento extra con pegamento acrílico Subiton (pegamento acrílico de prótesis dentarias), ya que en algunos casos el poxipol no tiene buena adherencia sobre los cables de eléctricos, y esto puede conducir a que el cobre quede expuesto a los líquidos de la celda. El ánodo fue realizado con grafito en barra para lo cual se cortó un disco de 4,5 cm y se procedió de la misma forma constructiva que con el electrodo anterior.



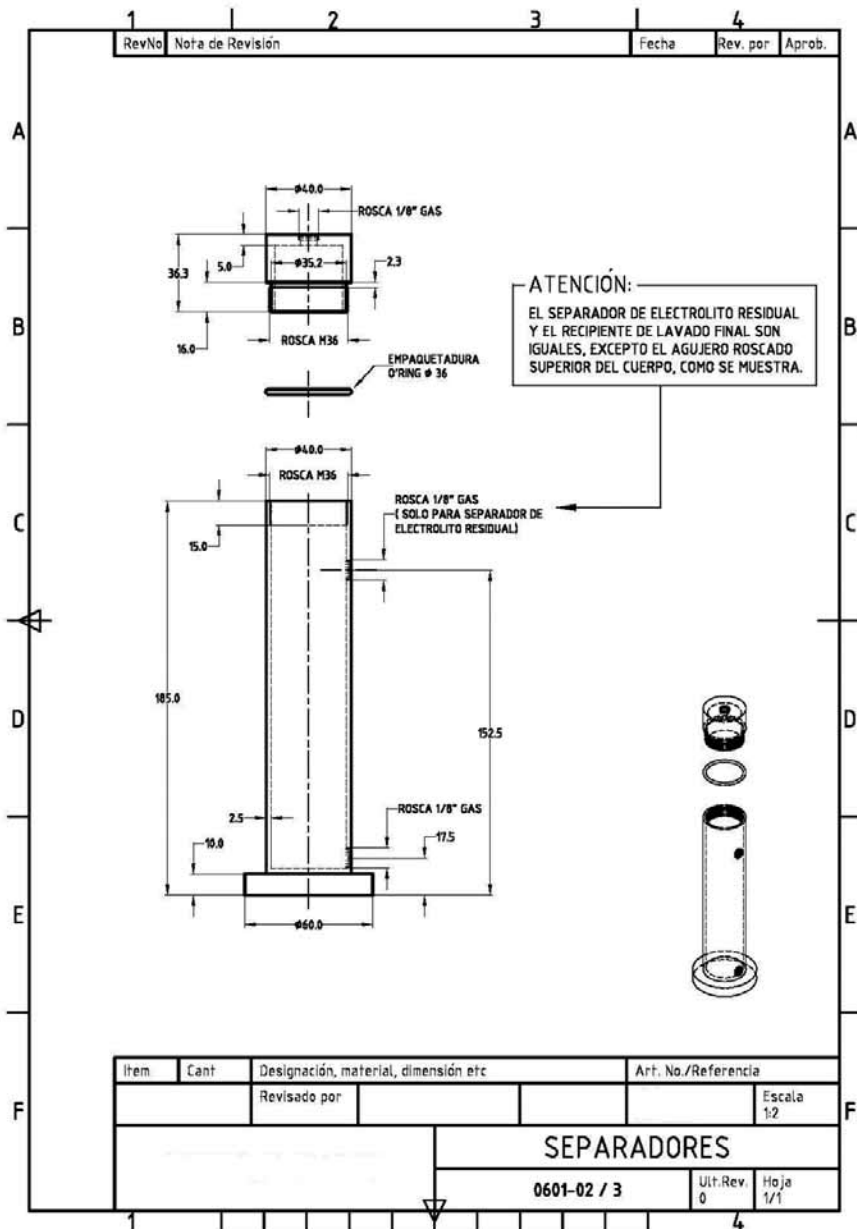
Los diafragmas o separadores, gracias a su selectividad iónica, son los materiales donde va a ser posible el intercambio de iones, evitando así la mezcla de gases y/o electrolito. Para este prototipo utilizaremos varias membranas, además de la tradicional, de nafion, asbesto, membranas iónicas y sulfónicas, teflón. Nosotros utilizamos —después de realizar varias pruebas con las antes mencionadas— las compuestas, con a por óxido de níquel debido a su bajo costo de construcción y a no presentar toxicidad alguna, además de mostrar una baja resistencia óhmica y una excelente resistencia a las altas presiones de los gases. Se realizaron de la siguiente manera: se utilizaron mallas de acero inoxidable (acero+cromo+níquel) muy finas que se cortaron en círculos y luego

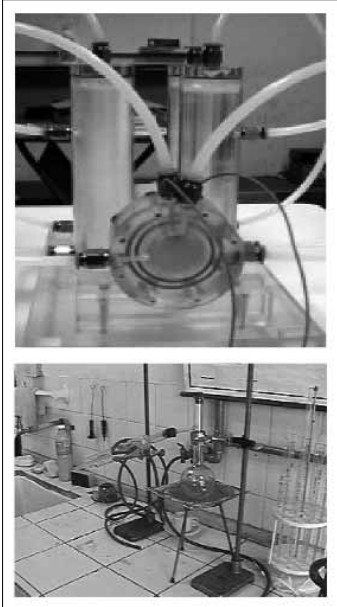


se les realizó un electrodepósito de níquel y fueron horneadas a 200 °C durante 25 minutos y se las dejó enfriar fuera de la mufla, de forma que se logró conseguir óxido de níquel en este electrodo utilizando este método. Para un mejor acople de las mangueras de poliamida que llevarán los gases y el electrolito se utilizaron conectores rápidos de gases de 1/8 8 mm de níquel, para realizar la separación del diafragma, y se utilizaron separadores de teflón que se cortaron según descripción en planos, quedando de la siguiente forma el despiece de la celda terminada. Debido a que el electrolito es diferente en cada compartimiento, cada mitad de la celda combustible biológica es alimentada por separado por un contenedor de electrolito, el cual hará circular la solución electrolítica por gravedad. Luego se interconectará con un lavador para eliminar las impurezas del electrolito que genera hidrogeno, realizando un burbujeo del gas en agua destilada quedando de esta manera.



Se observó en esta nueva experiencia el papel fundamental que juega el agua, ya que no se obtuvieron los mismos resultados con agua de la canilla que con agua mineral, por ejemplo. El mejor resultado se obtuvo con agua





destilada, por lo que es importante hacer hincapié en la pureza del agua a utilizar como electrolito, ya que cualquier impureza no volátil presente en el agua suministrada, permanece como contaminante en la solución que se usa como electrolito y a fin de preservar las características de operación de la celda, se debe de utilizar agua de alta pureza. Para la producción del agua destilada se utilizó en una primera instancia un método manual con tubos de ensayo y un tubo acodado, pero el proceso era lento, así que se armó un equipo de destilación para tal efecto. Para la recolección de las bacterias fueron utilizados métodos de seguridad mínimos: uso de lentes de protección, guantes y no se ingirieron alimentos ni bebida durante el

proceso de recolección y recién tras el lavado de manos se procedió a los mismos, ya que puede haber bacterias patógenas en el líquido. Se recolectó agua del Río de la Plata además de sedimentos del mismo.

El prototipo realizado tiene dos compartimientos o cámaras separadas por una membrana, en la que se ha vertido por medio de los tubos contenedores de electrolito una disolución acuosa de compuesto orgánico. En uno de ellos se colocan las bacterias más la sustancia orgánica a utilizar: se probó con vinagre, celulosa, almidón de papas, glucosa. Los microorganismos situados en el electrodo positivo de esa cámara rompen las moléculas orgánicas (por ejemplo el ácido acético del vinagre) produciendo





protones y electrones. Los protones se difunden hacia el electrodo negativo de la segunda cámara a través de la membrana, mientras que los electrones viajan por fuera a través de un cable de un electrodo a otro ayudados por una fuente de voltaje externa. En el cátodo se coloca una solución de agua destilada más 1 M de NaCl controlando que el pH no sea mayor a 7. El ánodo de la celda microbiana está hecho de grafito y el cátodo fue níquel electrodepositado, las bacterias consumen el ácido acético y liberan electrones y protones creando electricidad. El valor máximo obtenido fue de 0,2220 mV. Las tomas se realizaron con un tester Fluke 289 con interfase a PC. Para que el proceso de generación de hidrógeno se complete, es necesario introducir, además, una pequeña corriente eléctrica (0,80 mV) desde el exterior del sistema. Cuando esto sucede, al cabo de unos minutos surgen directamente burbujas de hidrógeno en el cátodo.

## CONCLUSIÓN

Se logró con éxito el diseño, caracterización y construcción de un prototipo de celda de combustible biológica o bacteriana para la obtención de biohidrógeno, de bajo costo, ya que se utilizaron en su totalidad materiales de fácil acceso en nuestro país y se lograron realizar materiales de reemplazo de una forma original, como por ejemplo, para los electrodos, la utilización de níquel electrodepositado y en el caso de la membrana de intercambio el uso de membranas de óxido de níquel por las caras de nafion, obviamente no lográndose altos rendimientos como con la utilización de platino y nafion, según textos y referencias sobre el tema, pero sí valores considerables y mensurables y a un potencial eléctrico por debajo del estándar de electrolisis normal. No se logró medir la capacidad de producción de hidrógeno de la celda ya que no se pudo realizar un método de medición por falta de tiempo y experiencia en ese campo.

La producción de una fuente de energía limpia y la utilización de materiales de desecho hacen del biohidrógeno una novedosa y prometedora alternativa a las demandas energéticas que aumentan cada día en el mundo. Los distintos sistemas biológicos de producción de hidrógeno ofrecen ventajas, pero sin duda el uso de celdas de combustible microbianas es una de las alternativas más atractivas por trabajar con un amplio rango de microorganismos y sustratos renovables, y poder llevarse a cabo en procesos continuos, donde es posible controlar condiciones de operación.

Además, hay que tener en cuenta los métodos de separación y purificación del producto final (biohidrógeno), en buena parte responsables de que este proyecto no fue tratado, ya que no se disponía de equipamiento adecuado para tal efecto.

## BIBLIOGRAFÍA

La principal fuente de información fueron artículos y paginas web de internet, ya que esta técnica es muy nueva.

HARRIS, T.M.; LATANISION, R.M. Grain boundary diffusion of hydrogen in nickel. *Met. Trans.*, n. 22A, p. 351-355, 1991.

KUHN, D. K.; JOHNSON, H. H. Transient analysis of hydrogen permeation through nickel membranes, *Acta Met.*, n. 39, p. 2901-2908, 1991.

MICROBIAL FUEL CELLS. *Website*. Disponible en: <<http://www.microbialfuelcell.org/>>.

YAMANISHI, T. Study on durability of electrolysis cell of WDS. In: TPWG MEETING 2005. *Proceedings*..[S.l.]: Tradable Permits Working Group, 2005

## AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento especial a la fundación YPF, cuyo aporte para otro proyecto nos permitió realizar también el presente trabajo. A la Dra. Verónica Sortino de la empresa Subiton por su aporte de materiales de dicha empresa, al Sr. Juan Carlos Espiñeira Loeda de la empresa Grafitos Coloidales, por su aporte de grafito en barra. A los doctores Juan Pablo Busamen (Intema), Eduardo Cortón (FCyN) y, muy especialmente, a Adriaan Jeremiase.



# CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO

---

## MENÇÃO HONROSA

*Autor:*

Matheus Bayer Gonçalves, 25 anos, formado pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz em agosto de 2008 – ESALQ/USP

*Professor-Orientador:* Paulo Cesar Sentelhas, 44 anos

*País:* Brasil

**ZONEAMENTO AGROCLIMÁTICO PARA A  
CULTURA DO PINHÃO-MANSO NO ESTADO  
DA BAHIA, OBJETIVANDO A PRODUÇÃO DE  
BIOCOMBUSTÍVEL**

# ZONEAMENTO AGROCLIMÁTICO PARA A CULTURA DO PINHÃO-MANSO NO ESTADO DA BAHIA, OBJETIVANDO A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

## RESUMO

O presente estudo teve como objetivo definir a caracterização climática do Estado da Bahia e determinar o zoneamento agroclimático para a cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*), empregando-se técnicas de geoprocessamento. A escolha dessa cultura foi motivada devido à importância da utilização de fontes de energia renovável como substitutas dos combustíveis fósseis. Outro fator responsável pela escolha foi o potencial dessa cultura como fonte de óleo e sua rusticidade, sendo uma nova opção para regiões de clima mais seco, como ocorre em grande parte da região Nordeste.

A escolha da região de estudo está relacionada à variabilidade climática apresentada por esse estado e ao potencial que a cultura do pinhão tem em se desenvolver em regiões onde há pouca chuva.

Os resultados foram obtidos a partir dos dados de temperatura média anual e de precipitação anual, disponibilizados em bancos de dados da FAO, do Inmet e da ANA. Posteriormente, utilizou-se um Sistema de Informações Geográficas (SIG) para se confeccionar os mapas temáticos de clima e do zoneamento. As localidades foram classificadas de acordo com as exigências climáticas da cultura em aptas, marginal por restrição hídrica e inaptas. Pode-se concluir que o Estado da Bahia apresenta 20,89% de áreas aptas ao cultivo do pinhão manso; 63,95% de áreas marginais por deficiência hídrica e 15,16% de áreas inaptas.

Palavras-chave: zoneamento climático; energia renovável; bioenergia; biocombustíveis

## INTRODUÇÃO

As vantagens proporcionadas pelas energias renováveis variam de acordo com as condições e prioridades locais, destacando-se: a minimização da ameaça das mudanças climáticas do planeta decorrentes da queima de combustíveis fósseis; o crescimento econômico; a ampliação do acesso à energia para a população mundial; a geração de empregos e a fixação do homem no campo; a redução dos níveis de pobreza; a diminuição da desigualdade social; e a diversificação da matriz energética (PETROBRAS, 2005).

Muitos países consideram o uso da biomassa para a produção de energia e biocombustíveis como um dos caminhos promissores deste século para a combinação harmoniosa entre o desenvolvimento e a conservação ambiental, principalmente em países em via de desenvolvimento. Conforme o cenário industrial que o mundo vem delineando nas últimas décadas, as fontes renováveis de energia elétrica e biocombustíveis ocupam hoje um percentual de 1/5 de toda energia mundial gerada a partir de recursos naturais renováveis: 13% a 14% da biomassa e 6% a partir dos recursos hídricos (HALL, 2005).

As matérias-primas para a produção de biodiesel são óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais (PARENTE, 2003).

Entre as plantas oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel, o pinhão-mansão tem se apresentado como potencial candidato, já que é uma planta rústica, perene e adaptável a uma vasta gama de ambientes e condições edafoclimáticas. Essa cultura pode produzir duas toneladas de óleo por hectare, levando de três a quatro anos para atingir a idade produtiva, que pode estender-se por cerca de 40 anos. O número é muito superior a outras oleaginosas como soja, que rende 450 kg de óleo/ha; mamona, com 50 kg de óleo/ha e girassol, que rende 40 kg de óleo/ha. (CARNIELLI, 2003). Além disso, a cultura do pinhão-mansão apresenta baixo custo para a produção, o que pode estimular a agricultura familiar e a conseqüente geração de empregos. Ao contrário de outras oleaginosas não pode ser consumido para a alimentação, por essa razão o pinhão-mansão é uma opção para a produção do biodiesel.

Segundo a *Purdue University* (1998), o pinhão-mansão desenvolve-se sob diversas condições climáticas, tolerando precipitações pluviométricas anuais de 480 a 2.380 mm. Henning (1996), trabalhando com a cultura no deserto de Málí, constatou que essa planta cresce bem com chuvas anuais acima de

600 mm, sendo tolerante a longos períodos de estiagem. Porém, com precipitações abaixo de 600 mm, ela paralisa o crescimento. Embora não tolere geadas fortes, pode sobreviver a geadas bem fracas.

O zoneamento agroclimático de oleaginosas como girassol, amendoim, mamona, canola e dendê, com a finalidade de produzir matéria-prima para a fabricação de biodiesel, é prioridade para o Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) e para o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). Desta forma, o governo espera facilitar a operacionalização do crédito do Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar (Pronaf) e dar tranquilidade ao agricultor familiar, que contará com o Seguro da Agricultura Familiar e/ou o Garantia-Safra. Entretanto, para o pinhão-manso, que é apontado como excelente alternativa para a produção de biodiesel, não existem muitos estudos que delimitem as áreas de produção com maiores chances de sucesso. As lavouras comerciais são ainda recentes, com um máximo de dois a três anos de implantação (AGUIAR, 2007). Além disso, os trabalhos de pesquisa, no Brasil, encontram-se em sua fase inicial. Não existe ainda material selecionado, sistema de produção, zoneamento agrícola e pouco se sabe do real potencial da planta. Percebe-se que há muito que se fazer em termos de pesquisa, desenvolvimento e inovação tecnológica.

## OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi determinar o zoneamento agroclimático da cultura do pinhão-manso no Estado da Bahia, de modo a subsidiar a instalação de empreendimentos visando à produção de biodiesel.

## METODOLOGIA

O zoneamento agroclimático baseou-se nas informações climáticas obtidas de diversas fontes, principalmente do Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet), além de dados climáticos da Agencia Nacional de Águas (ANA) e de dados fornecidos pelo sistema administrado pela FAO-ONU, denominado FAOCLIM2. Os dados climáticos considerados para essas análises foram normatizados conforme os critérios da Organização Meteorológica Mundial (OMM). Para este estudo foram consideradas 328 estações meteorológicas distribuídas no Estado da Bahia e em áreas limítrofes.

A precipitação pluviométrica mensal e a temperatura média do ar foram as principais variáveis. Com elas duas variáveis foi possível estimar os demais parâmetros exigidos para a caracterização climática do Estado da Bahia assim como para o zoneamento agroclimático da cultura do pinhão-manso.

A precipitação pluviométrica e a temperatura média do ar foram utilizadas na obtenção do balanço hídrico climatológico, de acordo com o modelo de Thornthwaite e Mather (1955). A evapotranspiração potencial (ETP) foi estimada pelo método de Thornthwaite, apresentado por Pereira *et al.* (2002). Os balanços hídricos foram desenvolvidos para determinar o regime hídrico das localidades, sem a necessidade de medidas diretas das condições do solo. Para sua elaboração, definiu-se uma Capacidade de Água Disponível (CAD) comum para todas as localidades, obtiveram-se dados da precipitação total mensal e a estimativa da evapotranspiração potencial mensal. Com essas três informações básicas, o balanço hídrico climatológico permite estimar variáveis climáticas como a evapotranspiração real (ETR), a deficiência hídrica (DEF) e o excedente hídrico (EXC) mensalmente, além do armazenamento de água no solo em cada período. A capacidade de água disponível (CAD) utilizada para realizar os Balanços Hídricos Normais deste estudo foi de 100 mm.

Os critérios adotados para delimitar as zonas adequadas para o pinhão-manso se basearam em informações obtidas da literatura internacional, visto que, por se tratar de uma cultura que apresenta interesse comercial recente, poucos são os dados disponíveis.

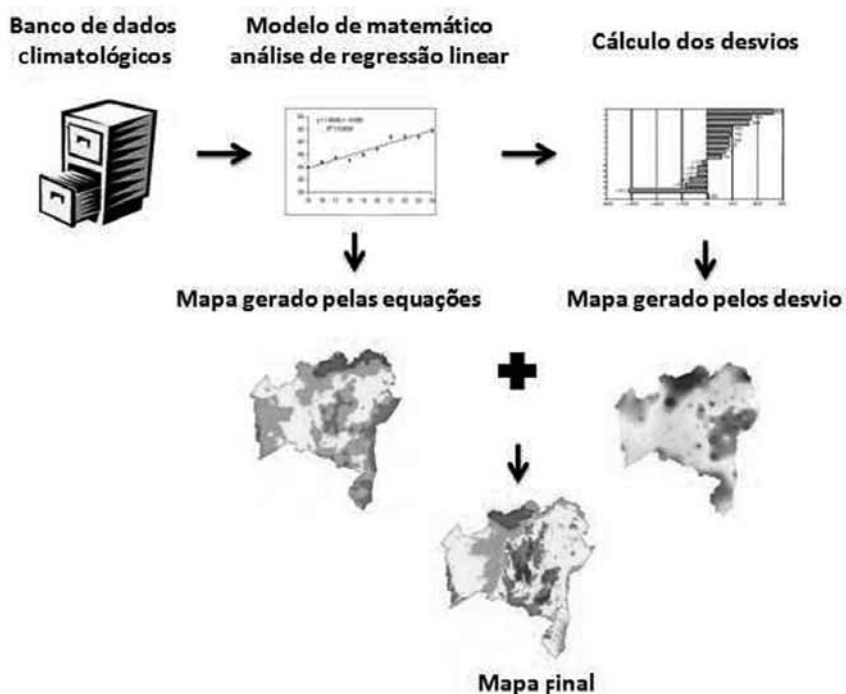
Foi considerado que o desenvolvimentos do pinhão é mais favorável em regiões tropicais onde a precipitação anual esteja acima de 600 mm (HENNING, 1996), sendo que o nível ideal de precipitação, para que se possa atingir altas produtividades, estaria acima dos 1 000 mm anuais. Com uma chuva anual menor que 600 mm a produção é drasticamente afetada. Trabalhos publicados por autores como Henning (1996) e *Purdue University* (1998), confirmam isso.

Com relação à temperatura foi considerado que a faixa ótima de desenvolvimento para o pinhão-manso situa-se entre as temperatura de 18 °C e 28,5 °C, de acordo com dados apresentados por Saturnino *et al.* (2005).

Com o cruzamento entre as condições climáticas e as exigências climáticas da cultura foi possível determinar os níveis de aptidão de cada região do Estado da Bahia. Os mapas de zoneamento foram obtidos em

sistema de informações geográficas (SIG) (ArcGis 9.2), e todas as informações foram interpoladas pelo método de regressão múltipla combinadas com técnicas de interpolação (RODRIGUEZ-LADO, 2007), como mostra a Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática do procedimento de geração dos mapas temático de clima, a partir do método da regressão linear múltipla.



Para a elaboração das equações de regressão linear múltipla, os valores das variáveis climáticas foram considerados como variáveis dependentes, enquanto as variáveis geográficas (latitude, longitude e altitude) de cada estação metrológica, foram consideradas como variáveis independentes, sendo obtida uma equação tipo:

$$y = a + b_1(X_1) + b_2(X_2) + \dots + b_n(X_n) + \varepsilon \quad (1)$$

em que:  $y$  é o valor estimado da variável climática;  $a$  é o coeficiente linear,  $b$  é coeficiente angular,  $X$  representa as variáveis independentes, e  $\varepsilon$  é o erro residual da estimativa do modelo. Para cada equação o coeficiente de

determinação (R<sup>2</sup>) foi calculado. As seguintes equações foram obtidas para o Estado da Bahia:

**T anual**

$$14,85 + 0,29*Lat - 0,364*Long - 0,00575*Alt + \epsilon \quad (R^2 = 0,77)$$

**T mês mais frio**

$$8,57 + 0,376*Lat - 0,488*Long - 0,00628*Alt + \epsilon \quad (R^2 = 0,71)$$

**Precipitação**

$$37,09 - 40,19*Lat - 13,82*Long - 0,46*Alt + \epsilon \quad (R^2 = 0,18)$$

**ETP**

$$239,83 - 33,05*Lat - 40,89*Long - 0,61*Alt + \epsilon \quad (R^2 = 0,70)$$

**ETR**

$$347,80 - 9,92*Lat + 1,86*Long - 0,07*Alt + 0,47*Prec + \epsilon \quad (R^2 = 0,78)$$

**DEF**

$$-191,1 + 40,57*Lat - 45,44*Long - 0,57*Alt - 0,52*Prec + \epsilon \quad (R^2 = 0,84)$$

**EXC**

$$-440,18 + 7,86*Lat - 3,705*Long + 0,062*Alt + 0,52*Prec + \epsilon \quad (R^2 = 0,84)$$

Para diminuir o erro contido nos mapas gerados pelas equações, foram criados mapas com o desvio presente no modelo, ou seja, mapas que continham a diferença entre o valor real e o valor gerado pelo modelo. Os mapas de desvios foram interpolados por krigagem do tipo ordinária.

Com os mapas de desvios para cada variável climatológica, foi realizado o processo de álgebra de mapas, o que significa que o mapa gerado pela equação foi adicionado ao mapa dos desvios. Esse processo foi realizado para cada variável climatológicas com o objetivo de reduzir os erros presentes nos mapas gerados pelas equações. A Figura 1 ilustra tal procedimento. O modelo digital de terreno foi obtido por meio de imagens SRTM fornecidas pela Embrapa monitoramento por satélite, disponível no site <<http://www.relevobr.cnpm.embrapa.br/download/index.htm>>.

Para a elaboração do mapa de zoneamento agroclimático da cultura do pinhão-mansão, fez-se a sobreposição dos mapas de temperatura média e chuva, obtendo-se diferentes zonas, que posteriormente foram classificadas como: a) apta: temperatura média anual entre 18 e 28,5 °C e chuva anual maior que 1 000 mm; b) marginal por deficiência hídrica: temperatura média anual entre 18 e 28,5 °C e chuva anual entre 600 e 1 000 mm;

c) marginal por deficiência térmica (risco de geadas): temperatura média anual menor que  $18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; d) marginal por excesso de temperatura: temperatura média anual maior do que  $28,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e) inapta: chuva anual menor do que 600 mm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para caracterizar o clima do Estado da Bahia em termos de distribuição espacial de seus atributos, são apresentados mapas de temperatura média anual (Figura 2); temperatura do mês mais frio (Figura 3); evapotranspiração potencial anual (Figura 4); média da precipitação pluviométrica total anual (Figura 5); variáveis relativas ao balanço hídrico: evapotranspiração real (6), deficiência hídrica (Figura 7); e excedente hídrico (Figura 8).

Figura 2. Variabilidade espacial da temperatura média anual normal no Estado da Bahia

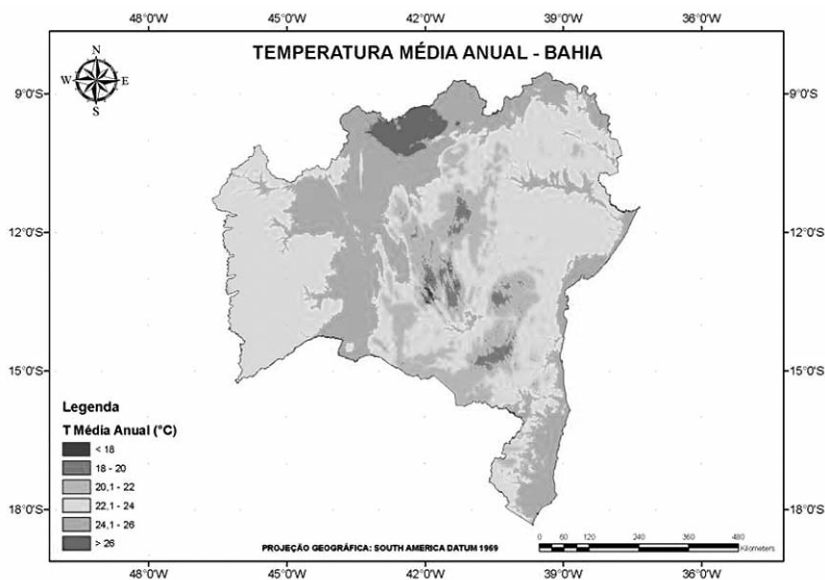




Figura 3. Variabilidade espacial da temperatura do mês mais frio normal no Estado da Bahia

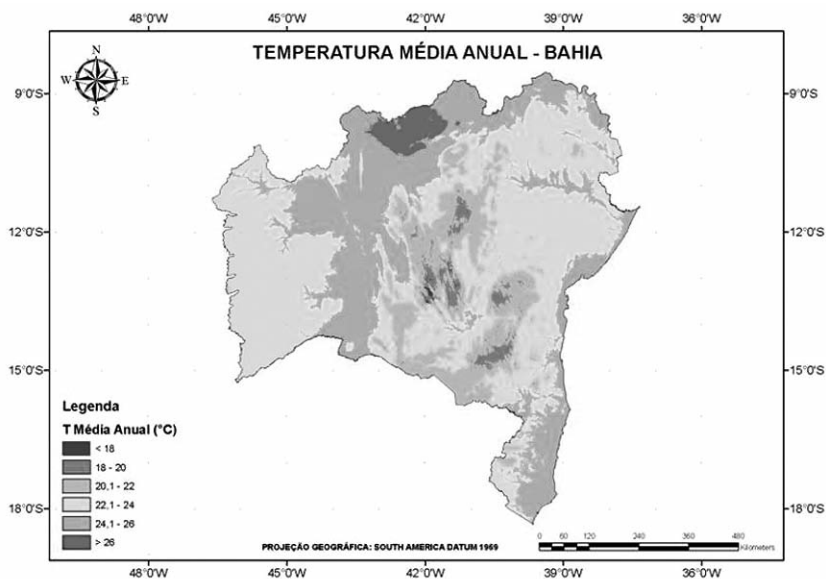


Figura 4. Variabilidade espacial da evapotranspiração potencial anual normal no Estado da Bahia

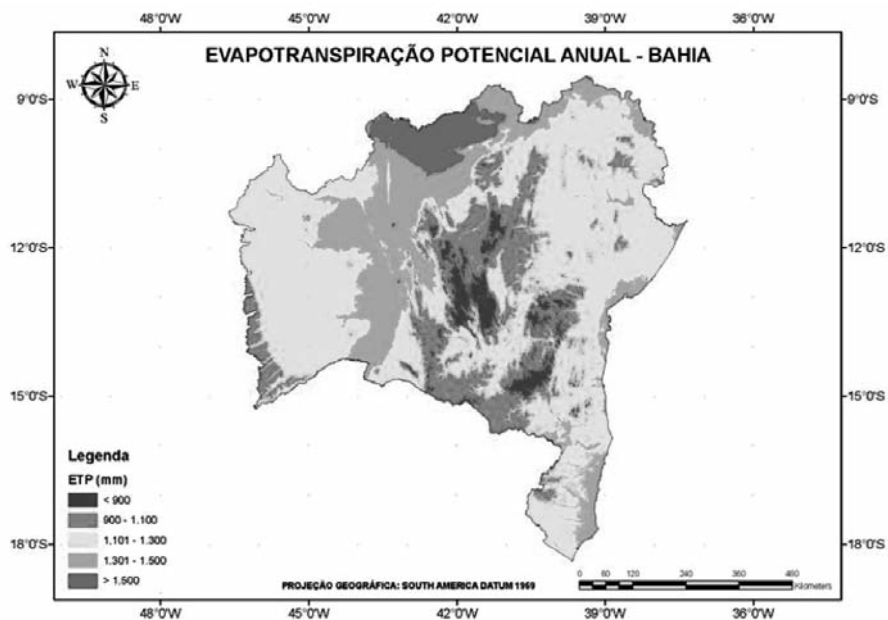


Figura 5. Variabilidade espacial da precipitação pluviométrica anual normal no Estado da Bahia

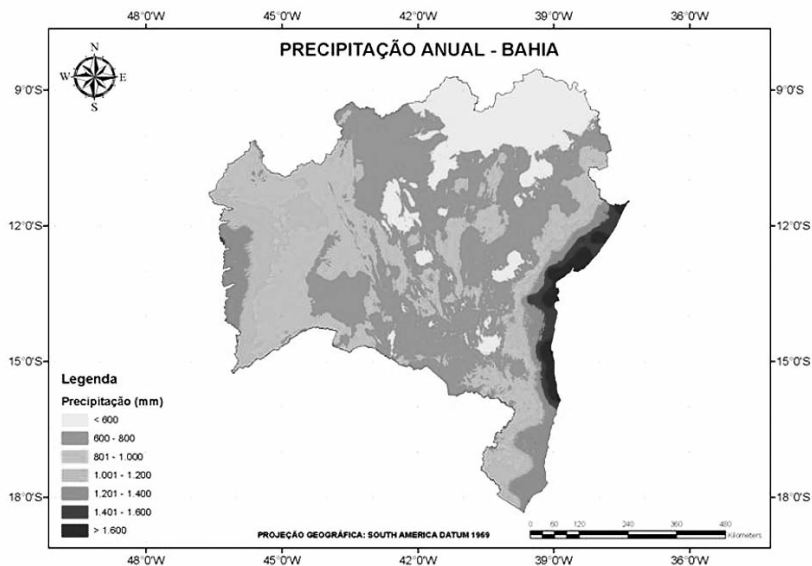
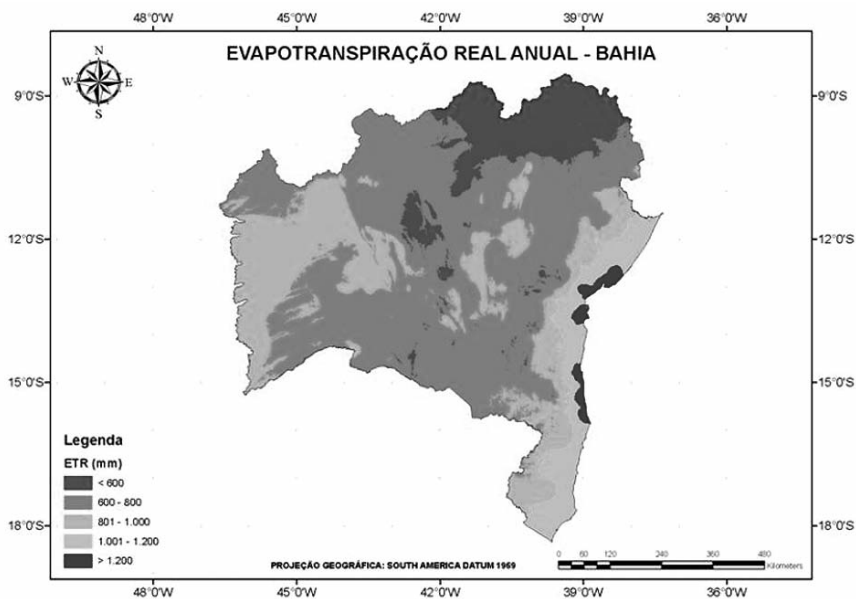
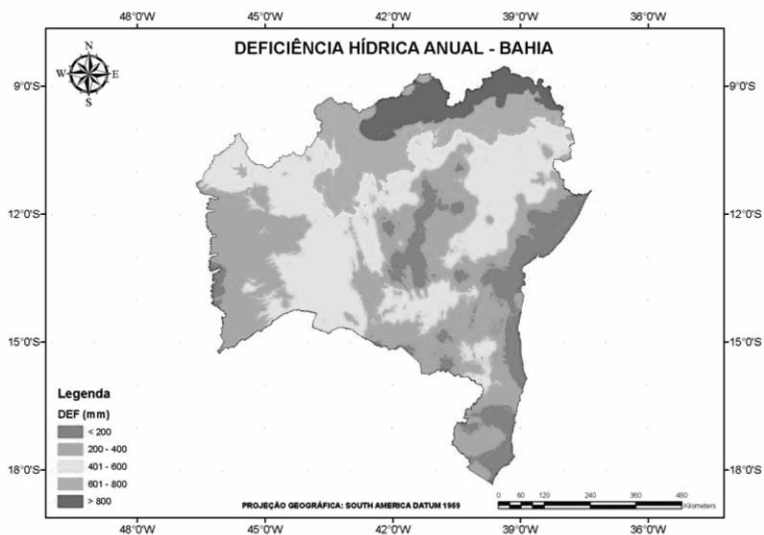


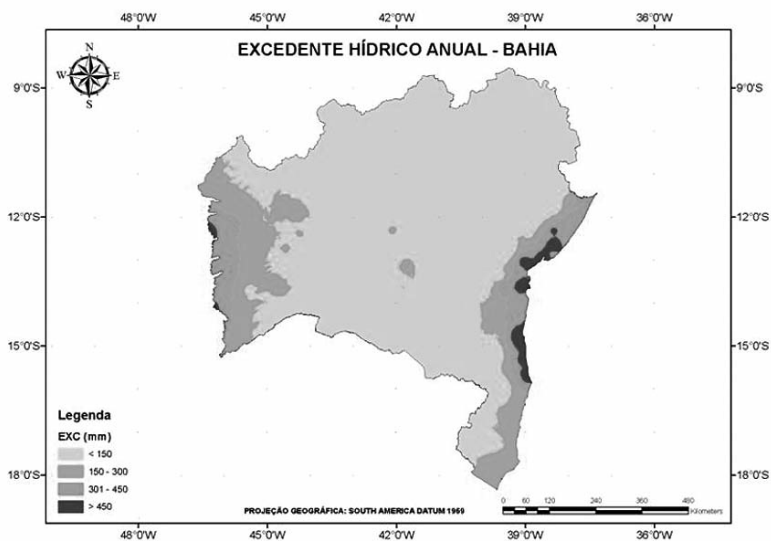
Figura 6. Variabilidade espacial da evapotranspiração real anual normal no Estado da Bahia



**Figura 7. Variabilidade espacial da deficiência hídrica anual normal, considerando-se uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm, no Estado da Bahia**

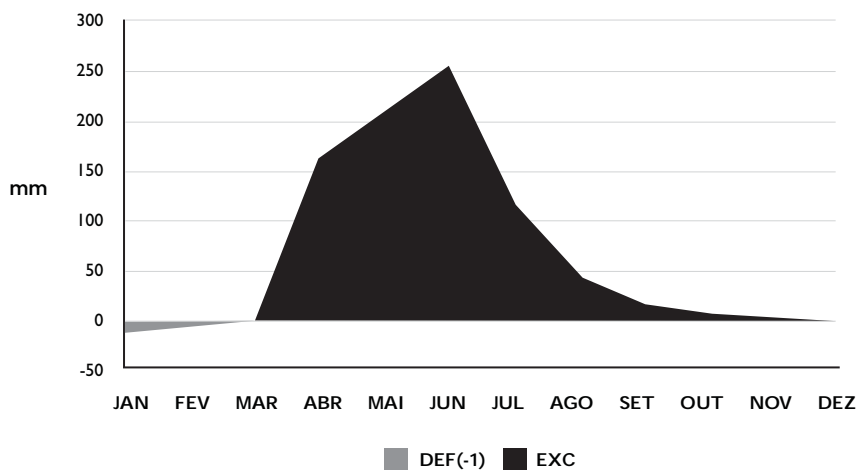


**Figura 8. Variabilidade espacial do excedente hídrico anual normal, considerando uma capacidade de armazenamento de água no solo de 100 mm, no Estado da Bahia**

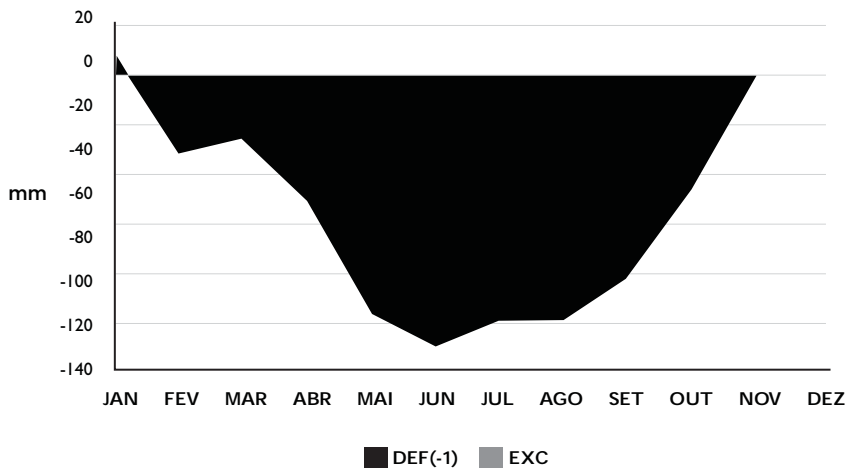


A sazonalidade da deficiência hídrica (DEF) e do excesso hídrico (EXC) e sua variabilidade nas diferentes regiões do estado são apresentadas nas Figuras de 9 a 13. Pode-se observar uma grande diferença entre as regiões, mostrando uma grande variedade de climas no estado. Considerando os exemplos mostrados nas figuras abaixo, o clima varia de úmido na região litorânea (Salvador) a semi-árido nas regiões central (Barra) e norte (Juazeiro). Já para a localidade de Correntina, extremo oeste do estado, o clima é classificado como subúmido seco e obedece ao regime de chuvas apresentado pela região Centro-Oeste do Brasil com verões chuvosos e invernos quentes e secos.

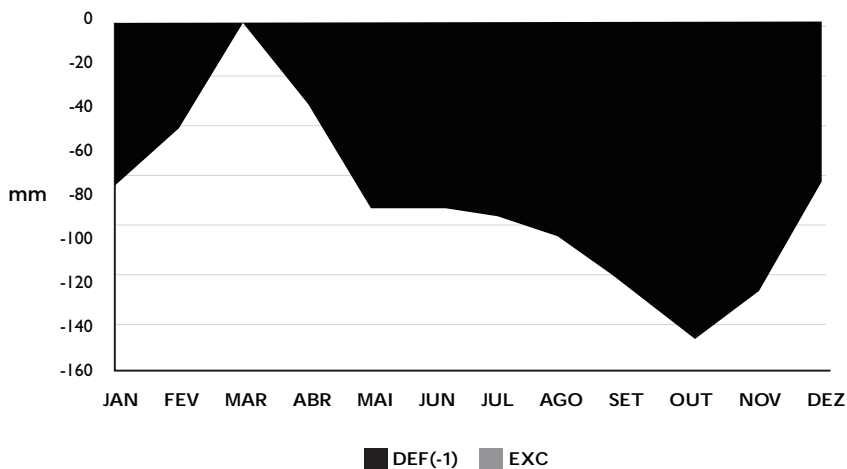
Figura 9. Extrato do balanço hídrico climatológico normal, apresentando os períodos com deficiência hídrica e excedente hídrico na região de Salvador, litoral do Estado da Bahia (CAD=100 mm)



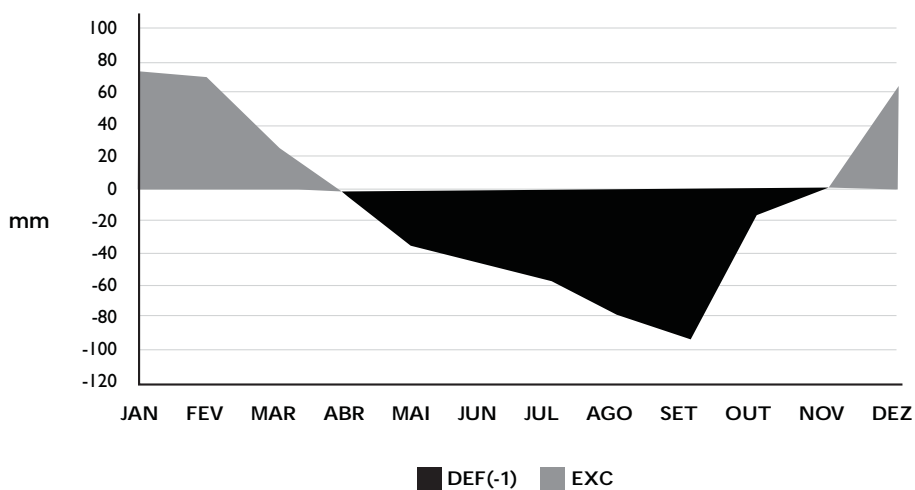
**Figura 10. Extrato do balanço hídrico climatológico normal, apresentando os períodos com deficiência hídrica e excedente hídrico em Barra, região central do Estado da Bahia (CAD=100 mm)**



**Figura 11. Extrato do balanço hídrico climatológico normal, apresentando os períodos com deficiência hídrica e excedente hídrico em Juazeiro, na região norte do Estado da Bahia (CAD=100 mm)**



**Figura 12. Extrato do balanço hídrico climatológico normal, apresentando os períodos com deficiência hídrica e excedente hídrico na região de Correntina extremo oeste do Estado da Bahia (CAD=100 mm)**



No Estado da Bahia, quase que a totalidade do território apresenta temperatura média anual superior a 18 °C (Figura 13). Essa característica permite o desenvolvimento do pinhão-mansinho sem restrições de ordem térmica, mesmo nas regiões de maiores altitudes. Por outro lado, a grande variação no total anual das chuvas no estado (Figura 15), faz com que haja a existência de três zonas distintas de favorabilidade ao cultivo dessa oleaginosa, sendo uma favorável na faixa litorânea e no extremo oeste do estado, uma marginal em grande parte da região central e sul do estado, e uma desfavorável no norte do estado.

A ampla favorabilidade térmica para o cultivo do pinhão-mansinho integrada às condições hídricas resulta no zoneamento agroclimático dessa cultura (Figura 16). Como se pode observar na Figura 16, as áreas aptas para o cultivo do pinhão-mansinho estão presentes no litoral e no oeste da Bahia, totalizando 118.405,75 km<sup>2</sup> ou 20,89% (Tabela 1). Essas regiões apresentam regime pluviométrico satisfatório (acima de 1 000 mm) para que o pinhão mansinho consiga se produzir como cultura de sequeiro. Essas áreas são consideradas aptas, pois apresentam temperatura e chuva necessárias a essa cultura. Já a região central, por sua vez, não apresenta todas as condições necessárias. Nessa região as chuvas anuais variam entre 600 e 1 000 mm por ano, permitindo o cultivo da cultura do pinhão mansinho, porém com restrições

à produtividade como cultura de sequeiro, devido aos altos índices de deficiência hídrica (Figuras 8 e 11). Toda essa região foi classificada como marginal por deficiência hídrica, sendo recomendável a utilização de irrigação suplementar, desde que seja economicamente viável. As áreas classificadas como marginal por deficiência hídrica representam cerca de 362.396,10 km<sup>2</sup> ou 63,95% das áreas no Estado da Bahia (Tabela 1).

Foram classificadas como áreas inaptas ao cultivo do pinhão-manso, como cultura de sequeiro, um total de 85.894,22 km<sup>2</sup> distribuídos principalmente na região norte do Estado da Bahia, onde as deficiências hídricas são muito acentuadas (Figuras 8 e 12). Essa região apresenta precipitação anual inferior a 600 mm, sendo que essa baixa pluviosidade anual só permite o cultivo do pinhão-manso com a utilização de irrigação plena. Sua utilização como cultura de sequeiro nessas regiões torna-se inviável. As áreas inaptas representam cerca de 15,16% do Estado da Bahia (Tabela 1).

**Tabela 1. Zonas de aptidão climática ao cultivo do pinhão-manso no estado da Bahia, com suas respectivas áreas, em km<sup>2</sup> e %.**

Zona de Aptidão	Área (km <sup>2</sup> )	Área (%)
Apta	118.405,75	20,89
Marginal (restrição térmica)	0,00	0,00
Marginal (restrição hídrica)	362.396,10	63,95
Marginal (restrição térmica e hídrica)	0,00	0,00
Inapta	85.894,22	15,16
Total	556.696,07	100,0

Figura 13. Zonas de temperatura média para o cultivo do pinhão-mansinho no Estado da Bahia

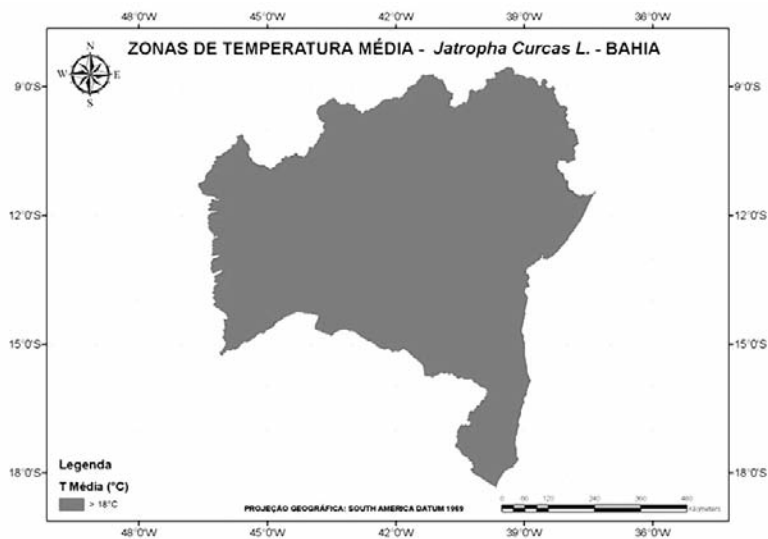


Figura 14. Zonas de chuva para o cultivo do pinhão-mansinho para o Estado da Bahia

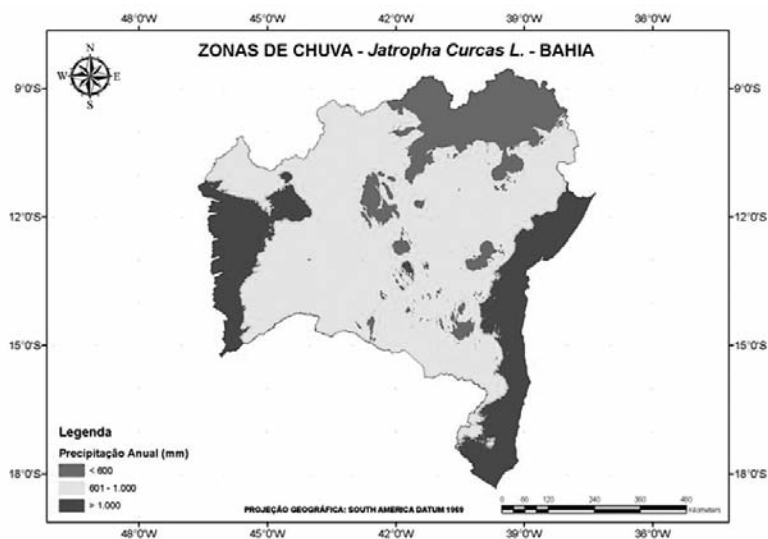
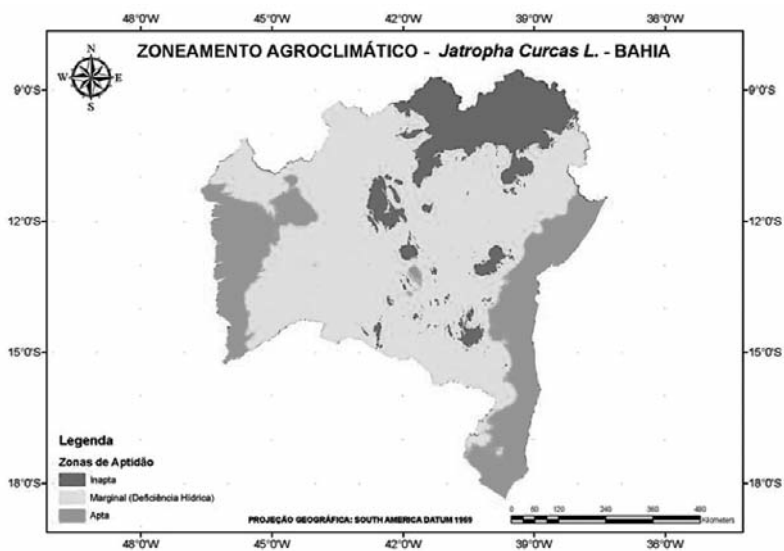




Figura 15. Zoneamento agroclimático para o cultivo do pinhão-mansinho no Estado da Bahia



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados do zoneamento agroclimático para o pinhão-mansinho indicaram as áreas onde esta cultura apresenta-se apta, marginal por deficiência hídrica ou inapta para o cultivo. As regiões do litoral e oeste baiano apresentam as melhores áreas para o cultivo, totalizando cerca de 20,89% das áreas do estado que, apesar de representar cerca de 63,95% do estado da Bahia, as áreas classificadas como marginais possuem um amplo potencial de cultivo da cultura do pinhão-mansinho, especialmente para a agricultura familiar. Trata-se de uma cultura rústica e que se adapta muito bem às regiões de baixa pluviosidade. Nessas áreas a cultura deve ser vista como mais uma alternativa de cultivo, e mesmo conduzida como cultura de sequeiro podem-se conseguir produtividades que viabilizem a sua existência em pequenas propriedades.

Finalmente, o cultivo do pinhão-mansinho é tido como inapto em apenas 15,16% das áreas do estado, localizadas na região norte, onde o clima mais seco inviabiliza a produção dessa cultura sem o uso intensivo de irrigação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANA. *Séries pluviométricas históricas*. Brasília: Agência Nacional de Águas. Disponível em: <<http://hidroweb.ana.gov.br/>>. Acesso em: 15 jun. 2008.
- AGUIAR, D. *Pinhão manso: cultura agrícola viável ou planta promissora?* Disponível em: <<http://www.agrosoft.org.br/index.php?q=node/23030>>. Acessado em: 22 ag. 2007>.
- CARNIELLI, F. *O combustível do futuro*. 2003. Disponível em: <[www.ufmg.br/boletim/bul1413](http://www.ufmg.br/boletim/bul1413)>. Acessado em: 19 ag. 2007.
- FAOCLIM2. *A Compilation of Monthly World-Wide Agriclimatic Data*. Rome: FAO. Disponível em: <<http://freegeographytools.com/2007/fao-world-climate-data>>. Acesso em: 12 fev. 2008.
- HALL, D. O.; HOUSE, J. I.; SCRASE, I. Visão geral de energia e biomassa. In: CALLE, F. R. (Org.). *Uso da biomassa para produção de energia na Indústria Brasileira*. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2005. p. 25-69.
- HENNING, R. K. Combating desertification: the Jatropha Project of Mali, West África. *Arilands Newsletter: The CCD, Part I; Africa and the Mediterranean*, n . 40, fall/winter, 1996. Disponível em: <<http://ag.arizona.edu/OALS/ALN/aln40/aln40toc.html>>. Acesso em: 21 out. 2007
- INMET. *Portal do Instituto Nacional de Meteorologia. Rede Brasileira de Estações Meteorológicas*. Disponível em:< [http://www.inmet.gov.br/html/rede\\_obs.php](http://www.inmet.gov.br/html/rede_obs.php) >.
- PARENTE, E. J. S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica em um país engraçado*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2003. 65 p.
- PETROBRAS. *Programa Tecnológico de Energias Renováveis*. Disponível em: [http://www.com.br/tecnologia/portugues/programas\\_tecnologicos/proger.stm](http://www.com.br/tecnologia/portugues/programas_tecnologicos/proger.stm)>. Acesso em: 12 mai. 2008.
- PURDUE UNIVERSITY. *Jatropha curcas L WestLafayette, 1998*. Disponível em: [http://www.hort.purdue.edu/newtrop/duke\\_energy/Jatropha\\_curcas.html](http://www.hort.purdue.edu/newtrop/duke_energy/Jatropha_curcas.html)>. Acesso em: 14 jun. 2005.
- RODRIGUEZ-LADO, L.; SPAROVEK, G.; VIDAL-TORRADO, P. Modelagem de temperatura atmosférica para o Estado de São Paulo, Brasil. *Ciência agrícola*, Piracicaba, SP, v. 64, n. 5, p. 460-467, 2007.
- SATURNINO, H. M. et.al. Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). *Produção de oleaginosas para biodiesel: Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SEI. *Portal da Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais*. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Bahia>>. Acesso em: 1 jul. 2008.

THORNTHWAITE, C. W.; MATHER, J. R. *O balanço hídrico*. publicações em climatologia. Nova Jersey: Drexel Institute of Technology, 1955. 104 p.

<[trbras.com.br/tecnologia/portugues/programas\\_tecnologicos/proger.stm](http://trbras.com.br/tecnologia/portugues/programas_tecnologicos/proger.stm)>. Acesso em: 12 mai. 2008.

PURDUE UNIVERSITY. *Jatropha curcas L WestLafayette, 1998*. Disponível em: <[//www.hort.purdue.edu/newtrop/duke\\_energy/Jatropha\\_curcas.html](http://www.hort.purdue.edu/newtrop/duke_energy/Jatropha_curcas.html)>. Acesso em: 14 jun. 2005.

RODRIGUEZ-LADO, L.; SPAROVEK, G.; VIDAL-TORRADO, P. Modelagem de temperatura atmosférica para o Estado de São Paulo, Brasil. *Ciência agrícola*, Piracicaba, SP, v. 64, n. 5, p. 460-467, 2007.

SATURNINO, H. M. et.al. Cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas L.*). *Produção de oleaginosas para biodiesel: Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 44-78, 2005.

SEI. *Portal da Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais*. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Bahia>>. Acesso em: 1 jul. 2008.

THORNTHWAITE, C. W.; MATHER, J. R. *O balanço hídrico*. publicações em climatologia. Nova Jersey: Drexel Institute of Technology, 1955. 104 p.

# CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR

---

## MENÇÃO HONROSA

*Autor:*

Daniel Ibraim Pires Atala, 34 anos, doutor em engenharia de alimentos

*País:* Brasil

PROCESSO FERMENTATIVO EXTRATIVO A  
VÁCUO PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

# PROCESSO FERMENTATIVO EXTRATIVO A VÁCUO PARA A PRODUÇÃO DE BIOETANOL

## RESUMO

Nos últimos anos, muitos trabalhos vêm sendo realizados visando à obtenção de etanol por outras vias tecnológicas como, por exemplo, a hidrólise enzimática do bagaço denominada como etanol de segunda geração e à obtenção de gás de síntese da própria queima do bagaço via pirólise entre outros, denominados de etanol de terceira geração. Seja qual for o processo adotado, sempre haverá o caldo a ser fermentado fazendo que sempre exista o processo denominado de primeira geração caracterizado pelas plantas industriais instaladas atualmente. Porém essas plantas industriais encontram-se estagnadas tecnologicamente e ganhos significativos de produtividade e de eficiência não foram mais observados na última década. Do ponto de vista bioquímico da fermentação, é amplamente conhecido que a levedura sofre inibição de sua atividade metabólica pela presença de etanol, fator que limita aumento de produtividade e rendimento. Desse modo, a remoção parcial do etanol à medida que ele é produzido reduz significativamente o poder inibitório na levedura. Isso possibilita o emprego de mosto com elevadas concentrações de substrato, o que traz como consequência: elevado ganho de produtividade; uma redução dos custos da destilação; menor quantidade de vinhaça produzida; dimensionamento de plantas industriais mais compactas; e eliminação parcial ou total dos trocadores de calor para o controle de temperatura das dornas entre outros. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivos o desenvolvimento, a montagem, a instrumentação, o controle e a aquisição de dados experimentais de um novo processo fermentativo para produção de bioetanol baseado na sua extração através de um tanque flash operando sob vácuo. Como principal resultado, destaca-se o elevado aumento de produtividade, três vezes maior, quando comparada aos processos tradicionais.

## INTRODUÇÃO

O Brasil está entre os maiores industrializadores e exportadores de álcool do mundo. Nesta safra (2008/2009) produzirá cerca de 27 bilhões de litros de etanol, sendo o segundo maior produtor mundial perdendo apenas para os Estados Unidos. A posição de destaque no uso de fontes renováveis foi conquistada pelo país na década de 1970, com o surgimento do ProÁlcool, quando o mercado nacional passou a utilizar o álcool em veículos automotivos.

Apesar dos problemas e do declínio do programa ProÁlcool no final da década de 1980, o incentivo de sua produção durante o auge do programa geraram muitos estudos e avanços na área da produção do etanol, tanto no sentido de aumentar a quantidade como a qualidade do álcool produzido no país. O custo de produção do etanol tem diminuído sistematicamente, fato marcante no mercado de energia, no qual quase todos os custos são crescentes.

No início do ProÁlcool o sistema escolhido para ser utilizado nas fermentações foi o sistema Melle-Boinot, conhecido também como sistema batelada alimentada. Este sistema tem por característica a alimentação do mosto nas dornas durante a fermentação, ou seja, à medida que a dorna é alimentada os açúcares presentes nela são convertidos a etanol. Esse processo é ainda muito utilizado nas maiorias das usinas brasileiras correspondendo a cerca do 90% das instalações industriais. Durante os mais de 30 anos de experiência brasileira na produção de bioetanol, muitas foram as alterações e as melhorias do processo chegando ao máximo da sua evolução tecnológica.

No início da década de 1990 foi proposto o primeiro processo contínuo industrial, porém, devido ao desconhecimento da cinética da fermentação e a problemas de dimensionamento e execução dessas unidades, o sistema apresentou muitos problemas, sendo abandonado por muitas usinas. O setor sucroalcooleiro encontra-se estagnado quanto a evolução tecnológica dos processos fermentativos e do sistema de destilação. A destilação teve pouca evolução naquele período melhorando somente o tipo de componente utilizado para a desidratação e sempre foi estudada e considerada um sistema à parte e independente da fermentação.

No processo fermentativo a levedura sofre inibição pelo etanol produzido durante a biotransformação, e o processo é limitado a uma concentração de mosto de, no máximo, 220 g/L de ART (Açúcares Redutores Totais), pois nessas condições, o vinho fermentado apresenta uma concentração máxima de 100 g/L de etanol, o máximo que a levedura suporta. O processo Melle-

Boinot pode ser regulado de tal forma que a concentração de substrato na dorna seja mantido em níveis intermediários, o que minimiza o efeito inibitório exercido pelo etanol, aumentando assim a produtividade.

Segundo Luong (1985), o etanol que se acumula no meio fermentativo inibe a atividade metabólica do microrganismo. A utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo, assim que é produzido, melhora o desempenho. Nos últimos anos vários esquemas combinando fermentação com sistema de separação foram propostos: Ramalingham & Finn (1977) e Cysewski & Wilke (1978) utilizaram fermentação sob vácuo, Christen *et al.* (1990) estudaram o método de pervaporação, Daugulis *et al.* (1994) acoplaram um sistema de extração líquido – líquido ao fermentador –, Ishida & Shimizu (1996) usaram um sistema de destilação flash à pressão atmosférica ao processo fermentativo, e Maiorella *et al.* (1984) acoplaram à fermentação um sistema de destilação flash a vácuo.

Acredita-se que, dentro da realidade brasileira e também dos países vizinhos, o sistema que acopla o fermentador a um evaporador flash apresenta a maior quantidade de aspectos positivos. Além de este sistema ser o que mais se ajusta às unidades brasileiras, pode-se operar o flash a uma temperatura que elimine a necessidade de trocadores de calor no estágio fermentativo, o que reduz drasticamente os custos fixos e de manutenção. A remoção parcial do etanol produzido até níveis de 40 g/L no meio fermentativo, reduz significativamente o poder inibitório exercido na atividade metabólica do microrganismo, por outro lado, garante a ação anti-séptica do meio. O uso do evaporador flash possibilita usar altas concentrações de açúcares no meio de alimentação do reator, o que tem como consequência maior produção de etanol (aumento de produtividade), reduzindo o custo da destilação e menor produção de vinhaça. O etanol evaporado, se condensado, pode ter uma concentração de 50 °GL, o que elimina a primeira coluna de destilação.

## OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos principais, o desenvolvimento, a montagem, a instrumentação, o controle e a aquisição de dados experimentais de um novo processo fermentativo para produção de Bioetanol baseado na sua extração através de um tanque flash operando sob vácuo. E como objetivos específicos os seguintes itens listados a seguir:

- Dimensionamento e montagem do evaporador flash a vácuo.
- Montagem do sistema composto pelo fermentador, sistema de filtração e o tanque flash.
- Instrumentação e controle do processo fermentativo extrativo a vácuo.
- Programação do sistema de aquisição de dados e controle do processo.
- Obtenção dos dados experimentais em sistema contínuo de fermentação alcoólica acoplado ao tanque flash, com reciclo de células, com extração parcial de etanol.
- Avaliação dos resultados.

## MATERIAL E MÉTODOS

### MATERIAL

#### Microrganismo

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* cultivada no Laboratório de Engenharia de Bioprocessos do Departamento de Engenharia de Alimentos – FEA/Unicamp foi o microrganismo utilizado no processo fermentativo. Foi cedido pela usina Santa Adélia, e em estudos realizados por Alves (1996), apresentou melhor crescimento e tolerância ao etanol quando comparada com outras cepas. A levedura é mantida em ágar inclinado P.D.A. (*Potato Dextrose Agar*) e é repicada periodicamente.

#### Meio de cultura

O meio utilizado na fermentação foi o melaço de cana-de-açúcar, diluído a uma concentração que ficara ao redor de 180 g/L de açúcares redutores totais (ART).

O meio de cultura utilizado para o preparo do inóculo foi elaborado conforme Rubilar (1987). O meio de inóculo foi preparado esterilizando-se 200 mL de meio de cultura em erlenmeyer aletado em autoclave por 15 minutos a 121 °C. A inoculação com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi realizada em câmara de fluxo laminar e incubada em um incubador rotativo por 24 horas a 150 rpm e 32 °C.

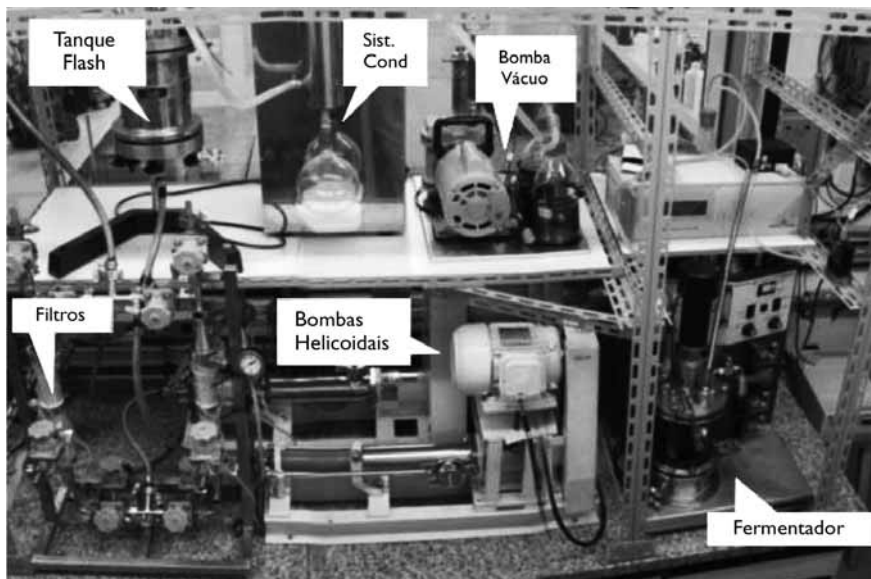
#### Equipamentos

A Figura 1 apresenta o processo fermentativo que consistiu de três unidades interligadas entre si: o fermentador; o sistema de filtração; e o evaporador flash.



O biorreator utilizado foi o Bioflow III System de New Brunswick. As células foram recicladas através de um sistema de microfiltração tangencial projetada e construída pela Millipore Corporate com elementos filtrantes Ceraflow. Este sistema de filtração foi constituído por duas unidades de filtração com 0.228 m de comprimento, um elemento filtrante do tipo inorgânico externo feito de alumina de alta pureza, com 0.22  $\mu\text{m}$  de poro e 0.0372  $\text{m}^2$  de área filtrante.

Figura 1 – Esquema geral do processo fermentativo



#### Instrumentação e controle

A instrumentação do processo fermentativo extrativo foi montada conforme a Figura 2, e para a supervisão e controle do processo como um todo foi redigido um programa fundamentado no Software de LabView 7.1 da *National Instruments* sendo a sua tela de Interface Homem Máquina (Painel de Controle) e de programação (Diagrama de Bloco) apresentadas nas Figura 3 e Figura 4 respectivamente.

Figura 2 – Esquema de montagem do protótipo experimental

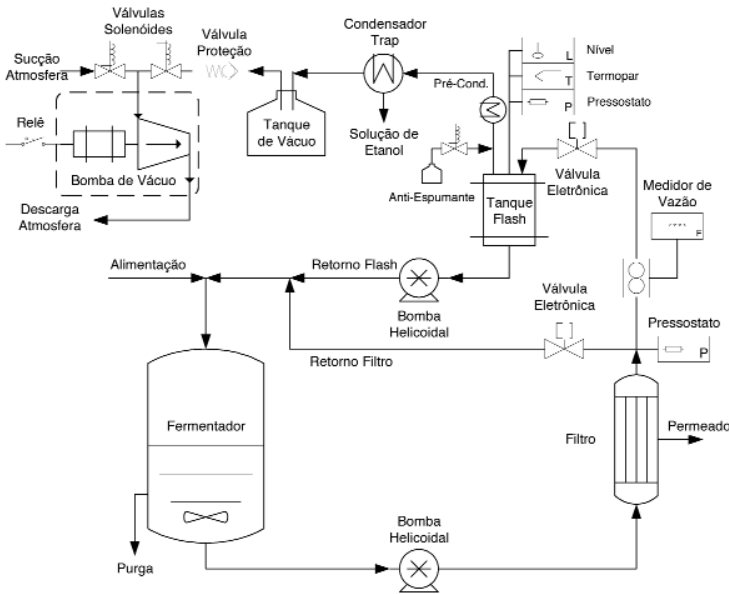


Figura 3 – Interface Homem Máquina de controle geral do processo fermentativo

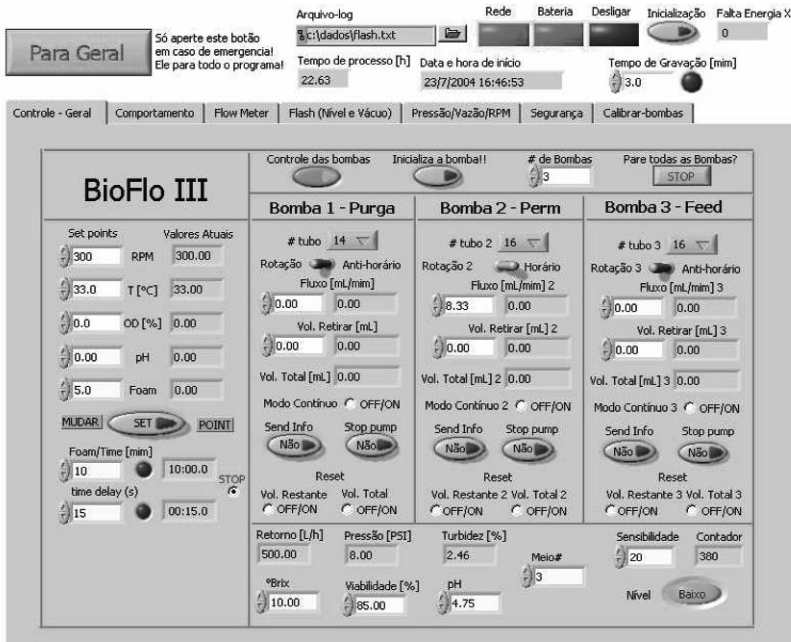
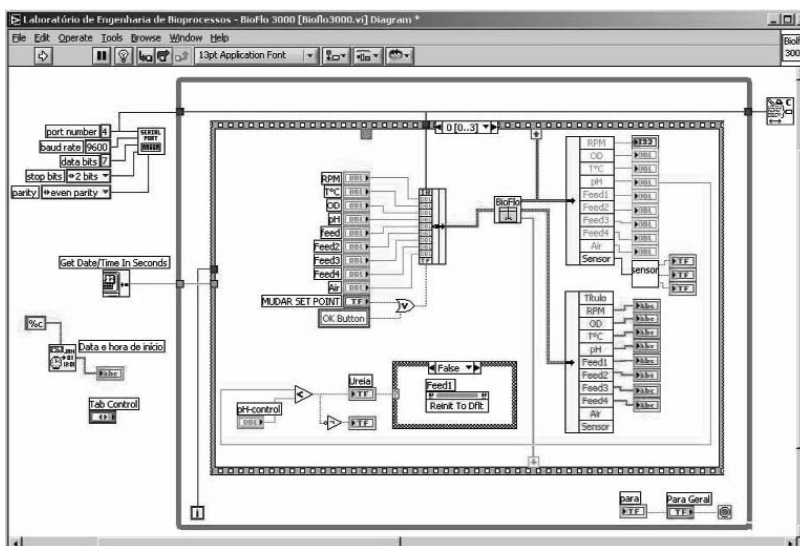


Figura 4 – Diagrama de blocos (programação)



## MÉTODOS

### Concentração de células totais

A concentração de células em base seca foi determinada por gravimetria. As frações do meio fermentado foram retiradas e centrifugadas por 10 minutos a 10.000 RPM em frascos previamente tarados. As massas decantadas foram re-suspensas por três vezes em água destilada e ao final secadas em estufas a vácuo na temperatura de 70 °C.

### Volume de células úmidas no reator

O volume de células no reator foi determinado pela centrifugação de 10 mL de amostra a 10.000 RPM e 10 minutos e posterior determinação do volume do sobrenadante. A diferença entre o volume da amostra e o volume do sobrenadante multiplicado por 10 representa a porcentagem de células no reator. Nesse caso considerou-se que todo o precipitado fosse composto unicamente por biomassa.

### Viabilidade

A viabilidade celular foi medida através do método da coloração das células mortas por corante de azul de metileno através da contagem em câmara de Neubauer. Segundo Lafforgue et al. (1994), esse método baseia-se no princípio de que células mortas não conseguem reduzir o corante que

absorvem, tornado-se azuis. A viabilidade celular foi então expressa em termos da quantidade total de células, como sendo a razão entre o número de células brancas (vivas) e o número de células totais (brancas mais azuis).

Concentração de açúcares, etanol e glicerol

As concentrações de açúcares, de etanol e de glicerol foram determinadas através de análises em HPLC modelo Varian 9010. Para isso foi utilizada uma coluna cromatográfica de marca Bio Rad modelo HPX 87H climatizada na temperatura de 30 °C. Como eluente utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico pH 1,4 com um fluxo de 0,70 mL/min.

Foram usadas como padrões soluções coquetel de sacarose, glicose, frutose, glicerol e etanol nas concentrações de 0,01% a 4,0%, sendo o software Millennium® v.2.1 usado para integrar e quantificar os dados obtidos.

Concentração de etanol por índice de refração: durante o processo fermentativo a determinação rápida do teor de etanol tanto da fase condensada quanto no caldo fermentativo foi necessária. Para a determinação de etanol pelo índice de refração, destilaram-se 10 mL de amostra em um destilador e 20 mL do destilado foi recolhido. Em seguida, o índice de refração é lido em um refratômetro. Com o auxílio de uma tabela de conversão de índice de refração determinou-se a concentração de etanol no meio fermentativo.

## OPERAÇÃO DO SISTEMA FERMENTATIVO EXTRATIVO

Preparo do sistema de filtração

Antes de entrar em operação, foi realizada uma lavagem dos filtros, passando uma solução de NaOH 2N a 40 °C em circuito fechado durante quatro horas e enxaguado com água por mais quatro horas. Esse procedimento retira o material aderido nas paredes do elemento filtrante, recuperando a capacidade de filtração.

O sistema de filtração possui dois elementos filtrantes. Nesse caso foi utilizado apenas um filtro, ficando o outro disponível para garantir maior autonomia em termos de tempo de preparo da fermentação. Com o decorrer do tempo de processo, o desempenho do filtro em uso diminui em relação à condição inicial, sendo necessário realizar a sua lavagem e a esterilização. Nesse momento, o fluxo é alterado para passar pelo outro filtro, não acarretando parada geral do sistema.

## Esterilização

A montagem do sistema fermentativo extrativo acarretou em uma grande adição de instrumentos de medida como sensores de pressão, temperatura, válvulas com atuador eletrônico e medidor de vazão magnético entre outros. Esses instrumentos não suportam a exposição prolongada de condições extremas como temperatura e umidade elevada, não sendo possível utilizar vapor saturado para sua esterilização. Assim sendo, o processo de esterilização constou da limpeza com água e circulação de solução de etanol (70% v/v) por todos os equipamentos e linhas do processo por cerca de duas horas, seguindo-se a etapa de esterilização via vapor nos demais equipamentos.

A esterilização utilizando vapor foi realizada após a montagem dos equipamentos, através da passagem de vapor saturado a 121 °C e 1 atm em todo o sistema de fermentação durante duas horas, exceto na linha dos sensores.

### Processo fermentativo extrativo

A capacidade do processo fermentativo, desenvolvido por Atala (2004), corresponde a um volume de trabalho de aproximadamente 5 L. Após a esterilização do sistema, o sistema foi completado com o meio de fermentação contendo melão de cana-de-açúcar diluído a uma concentração de 180 g/L. O sistema foi colocado em operação através do sistema de controle e supervisão, fazendo passar o meio por todos os equipamentos (fermentador, filtro, tanque flash, tubulações e bombas) e então foi acionado o sistema de vácuo, sendo o nível de vácuo do tanque flash diminuído gradativamente até valores próximos de 110 mmHg.

Após a estabilização do sistema na temperatura de 33 °C, vazão de entrada do tanque flash sob controle e o vácuo nos níveis desejados, foi realizada a inoculação do sistema. O processo fermentativo foi dividido em etapas para facilitar o controle e a operação do sistema.

A primeira etapa, fase batelada extrativa, foi iniciada logo em seguida à adição do inóculo e teve por objetivo promover o consumo total de substrato. As válvulas do sistema de filtração foram ajustadas para que se trabalhasse com somente um filtro e sem retirada do mosto filtrado. A vazão de circulação do sistema de filtração foi alta, porém a pressão foi ajustada para níveis baixos com a finalidade de prolongar o tempo de operação do filtro. Durante a fermentação, à medida que a concentração de etanol foi aumentando, este foi sendo retirado do sistema pelo tanque flash

e condensado no sistema de condensação, sendo o volume evaporado completado com meio de fermentação. O fim da etapa batelada foi observado pela estabilização da leitura de turbidez e do volume de condensado. Nesse caso, a monitoração da produção de gás carbônico pelo medidor de vazão de gás não foi possível devido à oscilação do nível no interior do fermentador e pelo vácuo do tanque flash que retira o gás pelo sistema de vácuo. Por outro lado, a retirada do gás do meio fermentativo promove uma leitura mais acurada da turbidez do processo.

Com o fim da etapa batelada, foi iniciada a fase contínua extrativa pelo acionamento da bomba peristáltica acoplada ao sistema de filtração. A vazão da bomba foi ajustada para a retirada do mosto filtrado correspondente a uma taxa de diluição inicial de  $0,03 \text{ h}^{-1}$ . O sistema alcançou um novo estado estacionário verificado pela estabilização da leitura de turbidez. Assim, a taxa de diluição sofreu um ligeiro acréscimo e um novo estado estacionário foi alcançado. Esse procedimento foi realizado até que a taxa de diluição atingisse valores de  $0,1 \text{ h}^{-1}$ , o que representa um tempo de residência de dez horas.

Paralelamente às leituras de turbidez, foram realizadas medidas do volume de células no sistema. Quando a concentração celular atingiu valores de 10% v/v, a bomba de purga foi acionada, mantendo os valores de tempo de residência do processo, ou seja, a vazão da bomba de permeado foi diminuída. A retirada do fluido proveniente do sistema de filtração e da purga diminuiu o nível do meio fermentativo no fermentador, acionando o mecanismo de detecção de nível que ligava a bomba peristáltica de alimentação de meio fermentativo e mantendo o nível constante durante toda a fermentação. A condição de taxa de diluição e concentração celular foi mantida por cerca de três tempos de residências (neste caso, cerca de 30 horas), ocorrendo a alimentação de meio fermentativo com concentração  $180 \text{ g/L}$ . Após o término dessa etapa, as vazões de entrada e de saída foram ajustadas para fornecer uma taxa de diluição de  $0,15 \text{ h}^{-1}$ , o que correspondeu a um tempo de residência de 6,67 horas mantendo as mesmas condições de concentração de substrato na alimentação e de volume celular no reator. O procedimento foi repetido para as taxas de diluição de  $0,20$  e  $0,35 \text{ h}^{-1}$ , o que corresponde a um tempo de residência de 5 e 2,85 horas respectivamente.

Amostras do caldo fermentativo de aproximadamente 30 mL foram recolhidas periodicamente para a realização de análises de concentração de açúcares redutores totais, massa seca, viabilidade e concentração de álcool. Na solução condensada foram realizadas análises de concentração de etanol e volume recolhido.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### SISTEMA FERMENTATIVO EXTRATIVO

A primeira fermentação teve um tempo total de operação de cerca de 830 horas, perfazendo 35 dias de processo contínuo. O programa de supervisão armazenou cerca de 17 mil linhas de informação de todas as variáveis do processo.

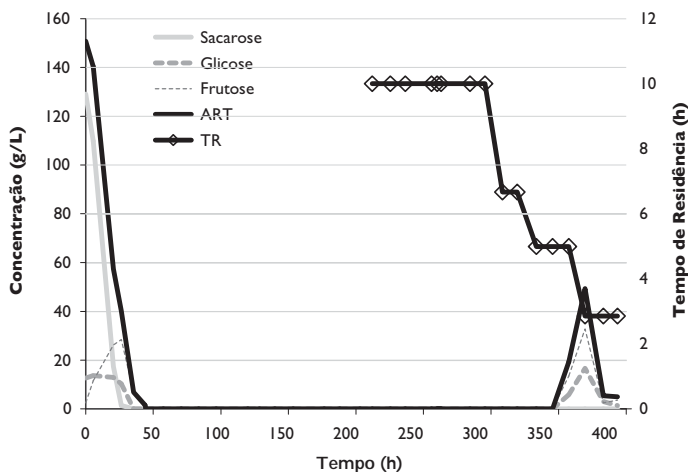
As informações correspondem a um ensaio fermentativo extrativo em que se procurou manter a concentração celular no reator e a concentração de substrato na alimentação constantes e iguais a 10% do volume do processo e de 180 g/L de açúcares redutores totais respectivamente. A taxa de diluição foi alterada em níveis de 0,1; 0,15; 0,2 e 0,35 h<sup>-1</sup>, o que corresponde a um tempo de residência de 10; 6,67; 5 e 2,86 horas. Esse conjunto de dados perferz certa de 410 horas de fermentação, o que corresponde a aproximadamente 17 dias.

O perfil do consumo de substrato expresso em sacarose, glicose, frutose e açúcares redutores totais (ART) e do tempo de residência (TR) é apresentado na Figura 5.

Na figura é possível notar que durante a fase batelada (até 50 horas), a sacarose foi totalmente convertida em glicose e frutose, e estas completamente consumidas. Com o decorrer da fermentação, a concentração de ART permaneceu em valores de concentração próxima a zero até que o tempo de residência foi diminuído de 5 para 2,86 horas causando perturbação no sistema traduzido em um pico de concentração de açúcares, que foi rapidamente absorvida nas amostragens subseqüentes.

Assim, para uma concentração de substrato na alimentação de 180 g/L de ART e um volume de células de 10% no reator, o tempo máximo de residência do meio no reator para que ocorra toda a conversão de substrato está por volta de 2,8 horas. Ensaio com tempos de residência menores não foram realizados devido à limitação do sistema de filtração, que por sua vez estava trabalhando com sua vazão máxima quando a taxa de diluição foi de 0,35 h<sup>-1</sup>.

Figura 5 – Perfil do consumo de substrato em função do tempo de fermentação em diferentes tempo de residência

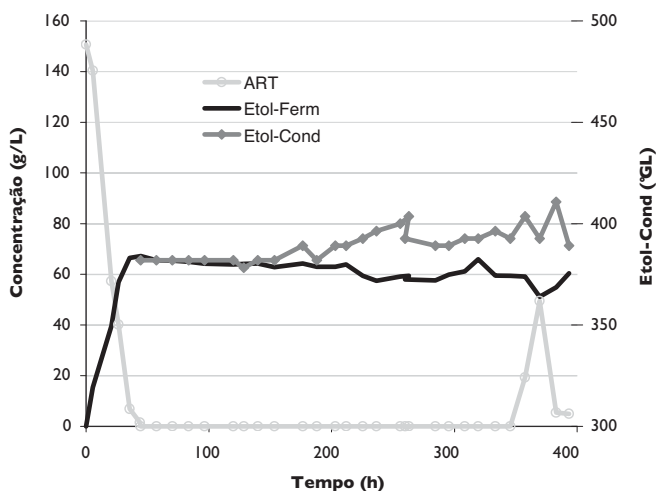


Esse fato demonstra que o sistema extrativo flash a vácuo pode ser auto-regulável aumentando a taxa de evaporação e a concentração de etanol do condensado à medida que se diminui o tempo de residência do meio no processo, mantendo assim a concentração de etanol no reator praticamente constante.

Devido à limitação do sistema de filtração, o tanque flash trabalha com a presença de biomassa nos fluxos de entrada e de saída, o que de certa forma interfere na viscosidade do meio, diminuindo a intensidade do vácuo aplicado ao reservatório. Com isso, a taxa de evaporação e a quantidade de etanol extraída diminuem, fazendo com que a concentração no meio de fermentação permanecesse em aproximadamente 60 g/L.

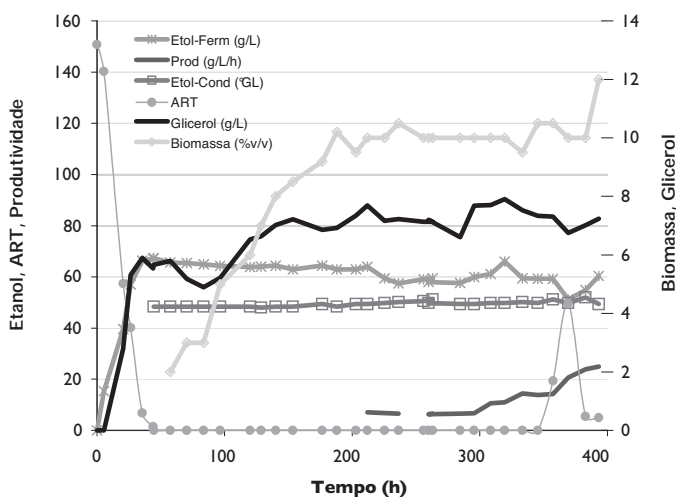


**Figura 6 – Perfil da concentração de etanol no fermentador e no tanque flash e de ART em função do tempo de fermentação**



Para se ter uma visão geral do sistema fermentativo extrativo, as principais variáveis do processo são apresentadas na Figura 7. Nela, além das variáveis já discutidas como a concentração de etanol no fermentador e no condensador e da concentração de substrato na alimentação, é possível observar o perfil da concentração de biomassa, de glicerol e da produtividade no decorrer do processo fermentativo extrativo.

**Figura 7 – Perfil das principais variáveis de processo em função do tempo de fermentação**

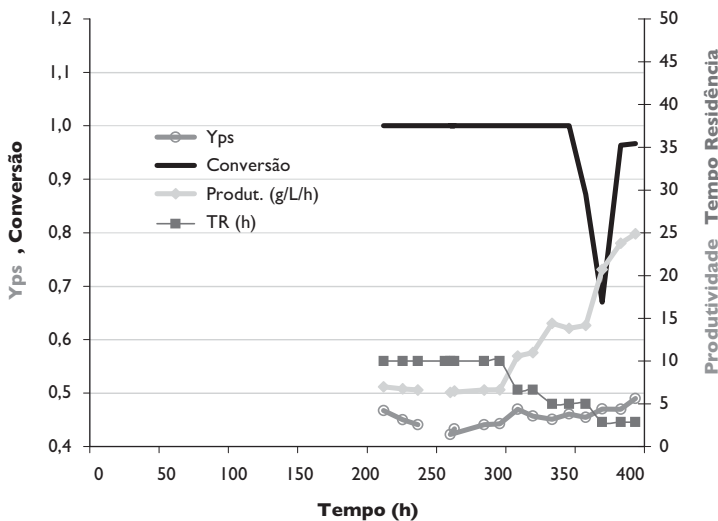


Com relação à concentração de glicerol, este segue um comportamento semelhante ao da biomassa atingindo um valor de concentração médio de aproximadamente 7,0 g/L, não apresentando alterações relevantes com a alteração da taxa de diluição do meio.

Nas condições estudadas, foi possível calcular a produtividade do processo, parâmetro que tem relação direta com a taxa de diluição. No último nível de estudo (taxa de diluição de  $0,35 \text{ h}^{-1}$  – tempo de residência de 2,85 horas), foi atingida uma produtividade de aproximadamente 25 g/L/h, o que corresponde a um ganho significativo (três vezes maior) frente ao processo contínuo tradicional, que apresenta uma produtividade média de 7 g/L/h.

O perfil do rendimento do produto formado em relação ao substrato consumido (Yps), a conversão do substrato alimentado no reator, a produtividade em etanol e o tempo de residência do processo estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 – Perfil dos parâmetros de conversão e produtividade do processo no decorrer da fermentação

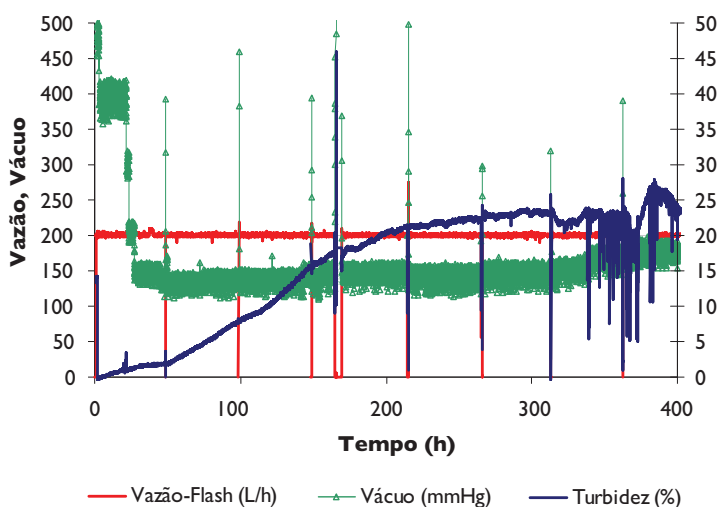


Um fato interessante é observado na figura, indicando que o rendimento Yps apresenta uma tendência de crescimento com o decorrer do processo e com a diminuição do tempo de residência chegando a valores que normalmente não são observados na prática e muito próximos ao rendimento teórico que é de 0,511. É observado também que a conversão

permanece próxima a 100% na maior parte do processo, apresentando uma ligeira diminuição quando o tempo de residência muda de 5 para 2,86 horas.

Os ensaios foram monitorados e controlados pelo sistema supervisorio desenvolvido em LabView. Os perfis da intensidade do vácuo aplicado no tanque flash, da vazão de circulação através do tanque flash e da turbidez do sistema durante o processo fermentativo são apresentados na Figura 9, e o comportamento das temperaturas no fermentado e no tanque flash e o pH são mostrados na Figura 10. Os picos de leituras das variáveis coincidem com as paradas para recalibração das válvulas de atuação do controle de vazão do tanque flash e da pressão do sistema de filtração.

Figura 9 – Perfil da intensidade de vácuo e da vazão do tanque flash e da turbidez do sistema no decorrer do tempo

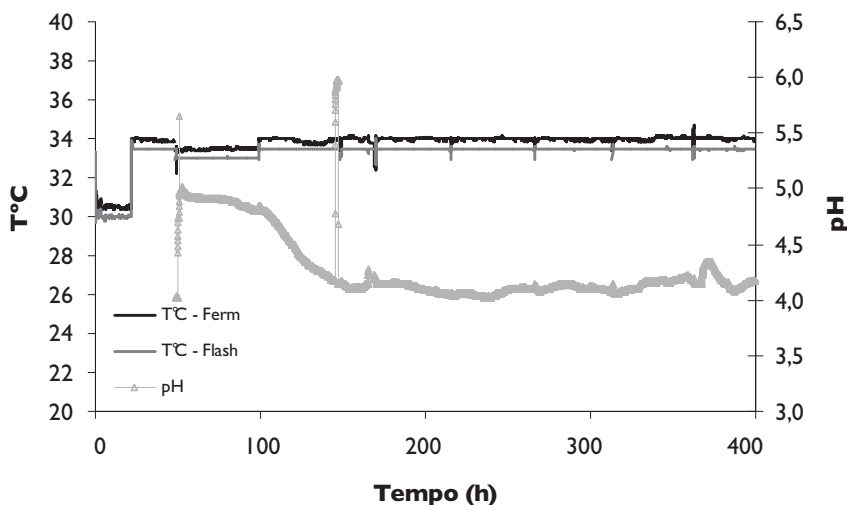


A vazão de circulação do meio de fermentação através do tanque flash é controlada por uma válvula de posicionamento e por um controlador do tipo PID, conforme apresentado por Atala (2004), fazendo com que a vazão permanecesse praticamente constante durante todo processo fermentativo dentro do *set-point* desejado que foi de 200 L/h.

Para o controle da intensidade de vácuo aplicado no tanque flash foi utilizado um controlador do tipo *on-off* com banda, ou seja, a bomba de vácuo era acionada quando a pressão ultrapassava o limite superior e desligava quando atingia o limite inferior. Esses limites foram definidos como mais ou menos 10% do valor de *set-point*.

A leitura de turbidez apresenta um comportamento idêntico ao volume de biomassa do sistema, pois esse parâmetro é uma medida direta da concentração de biomassa. As grandes oscilações apresentadas a partir de 350 horas de processo devem-se às características do meio e ao comprimento do sensor que, em determinados momentos, ficava sem contato com o mosto de fermentação apresentando leituras inconsistentes.

Figura 10 – Perfil da temperatura do fermentador e do tanque flash e o pH do processo fermentativo



O valor das leituras das temperaturas do fermentador e do tanque flash permaneceu praticamente constante durante todo o processo fermentativo, não apresentando alterações significativas que interferissem no desempenho do processo. A leitura do pH não apresentou grandes oscilações, estabilizando-se em aproximadamente 4,2, sugerindo um comportamento inverso ao perfil da concentração celular.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados e discutidos neste relatório permitem as seguintes conclusões:

- A concentração de etanol do fermentador permaneceu praticamente constante em 60 g/L durante todo o processo fermentativo, independente da taxa de diluição (tempo de residência) utilizada.

- O álcool evaporado sai com uma concentração de aproximadamente 50° GL após condensação, o que poderia eliminar uma coluna de destilação nos processos industriais, gerando grande economia de energia e de custo.
- Com a utilização do sistema extrativo a vácuo o menor tempo de residência alcançado para uma conversão total de substrato foi de aproximadamente três horas, valor bem menor comparado aos verificados nos processos industriais contínuos tradicionais.
- No tempo de residência de 2,85 horas a produtividade obtida em etanol foi de 25 g/L/h, valor três vezes maior que os encontrados nos processos industriais.
- Com uma produtividade maior, plantas mais compactas e econômicas podem ser projetadas, sendo que as instalações industriais já existentes ganhariam aumento de capacidade, o que justificaria aumento na área de cultivo.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, J. G. L. F. *Estudo da influência da temperatura na cinética de crescimento anaeróbico de Saccharomyces cerevisiae*. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP. 69 p.

ATALA, D. I. P. *Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento Experimental de um Processo de Fermentação Alcoólica Extrativo*. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP.,.

CHRISTEN, P.; MINER, M.; RENON, H. Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 36, p.116-123, 1990.

CYSEWSKI, G. R.; WILKE, C. R. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, n. 9, p. 1421-1444, 1978.

DAUGULIS, A. J. et al. Continuous fermentation of high-strength glucose feeds to ethanol. *Biotechnol. Lett*, v. 16, n. 6, p. 637-42, 1994.

ISHIDA, K.; SHIMIZU, K. Novel Repeated Batch Operation for Flash Fermentation System: Experimental Data and Matchemtical Modelling. *J. Chem. Tech. Biotechomol.*, v. 66, p. 340-346, 1996.

LAFFORGUE, D. C.; DELORME, P.; GOMA, G. Continuous alcoholic fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* recycle by tangential filtration: key points for process modelling. *Biotechnology Letters*, v. 16, n. 7, p. 741-46, 1994.

LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 3, p. 280-85, 1985.

MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Feed component inhibition in ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 26, n. 10, p. 1155-1166, 1984a.

RAMALINGHAM, A.; FINN, R. K. The vacuform process: a new approach to fermentation alcohol. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 19, p. 583-589, 1977.

RUBILAR, A. A. M. *Aspectos cinéticos e operacionais da fermentação alcoólica em fermentadores cascatas com células livres e imobilizadas*. 1987. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, SP. 150 p.

#### AGRADECIMENTOS

O Autor agradece:

À FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro;

Ao programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Alimentos e da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp;

Ao Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho o qual considero um grande exemplo de vida a ser seguido;

Ao Centro de Tecnologia Canavieira por acreditar no potencial deste trabalho; e

À minha Família (Bel, Amanda e Olívia) pelo apoio e suporte nos momentos difíceis.

# CATEGORIA INTEGRAÇÃO

---

## MENÇÃO HONROSA

*Autores:*

Jorge Gustavo Horacio Perera, argentino, 69 anos, doutor em engenharia;  
Dirk Ijzen van der Werff, holandês residente no Chile, 39 anos, engenheiro  
de mineração e petróleo; Rafael María Gutiérrez Salamanca, colombiano,  
48 anos, doutor em física

*Países:* Argentina, Chile e Colômbia

**DESTILERÍAS DE ALCOHOL DE MELAZA CON  
EFLUENTE CERO Y GANANCIA ENERGÉTICA,  
MEDIANTE LA CONCENTRACIÓN Y  
COMBUSTIÓN DE VINAZAS**

# DESTILERÍAS DE ALCOHOL DE MELAZA CON EFLUENTE CERO Y GANANCIA ENERGÉTICA, MEDIANTE LA CONCENTRACIÓN Y COMBUSTIÓN DE VINAZAS

## RESUMEN

La cuenca superior del río Salí, ubicada en la provincia de Tucumán, República Argentina, es la segunda más contaminada del país, luego del Riachuelo, límite sur-sureste de la ciudad autónoma de Buenos Aires con la provincia homónima. Con una marcada limitación de la capacidad autodepuradora de los cursos de agua, en estiaje durante la zafra azucarera, prevalecen condiciones de anaerobiosis. La cachaza de la industria azucarera y la vinaza de las destilerías de alcohol (50% de la carga orgánica total), aportan el 80% de la materia orgánica residual, descargada en la cuenca; en términos de contaminación, es equivalente al vertido de los efluentes cloacales no tratados de una población de 14.000.000 de habitantes.

El planteo se formula para una destilería modular de  $100 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$  de alcohol 96 que descarga  $1.300 \text{ m}^3$  de vinaza de  $11,1 \text{ }^\circ\text{Bx}$  y  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para concentrarla ( $56.500 \text{ kg hora}^{-1}$ ) hasta  $60 \text{ }^\circ\text{Bx}$ , deben evaporarse  $46\ 048 \text{ kg hora}^{-1}$  de agua, requiriéndose  $8\ 600 \text{ kg hora}^{-1}$  de vapor de calefacción de  $1,5 \text{ bar g}$ . Se producen  $10.452 \text{ kg hora}^{-1}$  de vinaza de  $60 \text{ }^\circ\text{Bx}$  y se dispone de un excedente de  $5 \text{ t hora}^{-1}$  de vinaza  $60$  ( $120 \text{ t día}^{-1}$ , equivalente a  $19,8 \text{ t}$  de fueloil). Se evalúa técnica y económicamente, un proceso integral de efluente cero, con recuperación de agua; producción de cenizas potásicas ( $18,46 \text{ t día}^{-1}$  de  $\text{K}^+$  fertilizante) y vinaza concentrada, combustible líquido, aplicable a la cogeneración eléctrica.

Se ha calculado el flujo de fondos del proyecto, considerando los ingresos totales anuales por ventas de vinaza concentrada ( $\equiv$  fueloil) y de cloruro de



potasio (K Cl) y los egresos totales anuales resultantes de la inversión inicial; de los gastos de mano de obra y de mantenimiento y limpieza. Se han contabilizado los impuestos a los débitos y créditos bancarios; a los ingresos brutos sobre los créditos y a las ganancias.

Se concluye de la evaluación económica, con una tasa de descuento del 12,00%, que el período de recuperación del capital a valores corrientes o período de repago máximo ( $PR_{máx}$ ), es de siete años con una tasa interna de retorno mínima ( $TIR_{mín}$ ) de 13,56%.

## PLANTA DE CONCENTRACIÓN POR EVAPORACIÓN DEVINAZAS

### INTRODUCCIÓN

La producción argentina de alcohol 96 a partir de melaza de caña de azúcar es de 204.358 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>. La Provincia de Tucumán produce 133 975 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> y las provincias de Jujuy; Salta y Misiones, 70 383 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup>. Con propósitos de ilustración, este análisis técnico-económico se refiere a 200 000 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> de alcohol; 2.600.000 m<sup>3</sup> año<sup>-1</sup> de vinaza y se considera una destilería de 100 m<sup>3</sup> día<sup>-1</sup>. Los datos son teóricos; las equivalencias entre combustibles se hacen sobre la base de paridades calóricas y aplicando un factor de 2.000, se pasa de los valores de producción diaria del módulo considerado, a los de producción total nacional anual.

La planta que se propone responde a un diseño basado en evaporación por circulación forzada de película descendente para la concentración de la vinaza. El sistema emplea como medio de calentamiento, vapor de escape o de contrapresión de 1,5 bar g. Los condensados se descargan del evaporador en quintuple efecto, a aproximadamente 103 °C [10; 11]. El conjunto puede ser instalado a la intemperie sobre una estructura de acero, recomendándose construir una sala de máquinas para bombas y motores eléctricos. En razón de las características de la vinaza, se requieren evaporadores de lecho fluidizado [17] o bien limpieza periódica de los equipos (sistema *Clean-in-Place*) [18].

Una caldera típica de ingenio azucarero-destilería de alcohol produce 40 t hora<sup>-1</sup> de vapor sobrecalentado, a 17,5 bar g y 300 °C (rendimiento:  $\eta = 82\%$ ). Como los requerimientos de potencia eléctrica para la planta de concentración de vinaza, son de aproximadamente un MW, la disponibilidad de vapor, excede la demanda eléctrica de cuatro plantas de evaporación y el vapor de contrapresión, es suficiente para las necesidades

de calentamiento de cuatro plantas de concentración. Siendo el consumo de la referida caldera, de  $17 \text{ t hora}^{-1}$  de bagazo, con un poder calorífico inferior de  $Hi_{\text{bagazo } 50\% \text{ H}} = 1\,850 \text{ kcal kg}^{-1}$ , es posible establecer una equivalencia con la vinaza concentrada ( $Hi_{\text{vinaza } 60 \text{ }^\circ\text{Bx}} = 1\,650 \text{ kcal kg}^{-1}$ ). El factor de conversión es, 1,12...; esto es, 1 kg de bagazo es equivalente a 1,12 kg de vinaza 60.

El mencionado generador de vapor, con quemador torsional, incineraría  $(1,12) (17) \cong 19 \text{ t hora}^{-1}$  de vinaza concentrada para dar energía eléctrica y calentar cuatro plantas de evaporación. Entonces, sólo cinco  $\text{t hora}^{-1}$  de vinaza concentrada, se requieren para una planta. Siendo la producción horaria de vinaza concentrada de 10 452 kg, se dispone de un excedente de cinco toneladas de vinaza 60 por hora. Diariamente, se tendrá un superávit de 120 t de vinaza, equivalente a  $198 \cdot 10^6 \text{ kcal} \cong 19,8$  toneladas de fueloil con un calor de combustión o poder calorífico inferior de  $Hi_{\text{F.O.}} = 10.000 \text{ kcal kg}^{-1}$ . Esto significa, además de evitar totalmente el vertido de vinaza, disponer de un excedente diario por planta de  $100 \text{ m}^3 \text{ día}^{-1}$ , de aproximadamente 20 t de fueloil. Cabe observar que siendo la concentración de potasio como ión ( $\text{K}^+$ ) en la vinaza original de 1,42%, se dispondría diariamente de  $(0,0142) (1\,300) = 18,46 \text{ t}$  de  $\text{K}^+$  fertilizante. Expresado como cloruro de potasio (K Cl), que es como lo importa la Argentina, equivale a  $35,20 \text{ t día}^{-1}$  de K Cl.

#### CARACTERÍSTICAS DE LA VINAZA

Es el efluente de las columnas de destilación; de elevada carga orgánica y salinidad potásica; principal causa de impacto ambiental de las descargas de la industria azucarera-alcoholera. Sin embargo, la vinaza puede ser el insumo central de la producción de fertilizante potásico y constituir además, un recurso energético. Para ello, debe emplearse calentamiento indirecto durante la destilación; es decir, el vapor de calefacción no debe inyectarse al mosto fermentado, pues al condensarse, provoca la dilución del fluido. La vinaza abandona la columna de destilación, con una temperatura próxima a la de ebullición y con una concentración de sólidos disueltos de aproximadamente  $12 \text{ }^\circ\text{Bx}$ . Debe aprovecharse y no disiparse su calor sensible, para ser concentrada por evaporación en quintuple efecto, hasta  $60 \text{ }^\circ\text{Bx}$ ; de este modo, se quema liberando un calor un combustión que referido a la vinaza seca, es del orden de la tercera parte del de las naftas. El balance energético es positivo para el proceso global.

La vinaza tiene la siguiente composición: pH: 5,2; conductividad: 28,7 miliS/cm; DQO: 99 100 ppm; DBO: 40 800 ppm; sólidos totales: 11,1%; sustancias solubles en éter: menos de 1 ppm; sólidos sedimentables (6 días): 74 ml/l; cenizas: 4,27%; sólidos orgánicos: 6,83%; MO/MI: 1,6; calcio (ión): 0,26%; magnesio (ión): 641 ppm; potasio (ión): 1,42%; sodio (ión): 760 ppm; cobre (ión): 4,5 ppm; zinc (ión): 2,9 ppm; manganeso (ión): 12 ppm. La relación es aproximadamente de diez a quince litros de vinaza por cada litro de alcohol 96, empleando calentamiento directo. Esta situación se optimiza significativamente, si además de calentamiento indirecto, se emplean cepas de *Saccharomyces cerevisiae* genéticamente modificadas (GM), tal como la BPSC-15 que convierte eficientemente la sacarosa; la glucosa; la fructosa y otros azúcares de 6 carbonos presentes en el sustrato de fermentación en etanol y CO<sub>2</sub>, en el proceso de fermentación de alta velocidad y reducido efluente o *High Speed, Consecutive Batch or Continuous, Low Effluent Process (HS/LE Yeast or Fermentation Process)*<sup>1</sup>.

#### ESTRATEGIAS DE TRATAMIENTO Y DISPOSICIÓN FINAL DE VINAZAS

En la biometanización o metanogénesis, el volumen del efluente permanece inmodificado, con menores valores de demanda química de oxígeno (DQO) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Sin embargo, la reducción de la DQO es del 65% y del 80% en la DBO. Con valores de DQO del orden de 99 100 ppm y de DBO de 40 800 ppm, en el mejor de

---

1. La cepa BPSC-15, se caracteriza por:

- Rapidez de la fermentación: las mejores cepas de levaduras comerciales emplean entre 15 a 20 horas en fermentar completamente cada lote de sustrato azucarado, limitando así la productividad de cada fermentador a solo un *batch* diario. La cepa BPSC-15 fermenta tres *batches* cada 24 horas, incrementando así por un factor de tres, la productividad de cada fermentador.
- Resistencia osmótica de las levaduras: ésta limita la cantidad de sólidos solubles (minerales y azúcares) que pueden estar presentes en el sustrato de fermentación. La mayoría de las levaduras comunes no pueden fermentar sustratos cuyo Brix sea superior a 18° o 20°. La cepa BPSC-15 tiene una alta resistencia osmótica que le permite fermentar sustratos de hasta 35 °Bx. El beneficio resultante es que en cada lote se puede procesar dos veces más azúcar que cuando se emplean levaduras comunes y así producir dos veces más alcohol en el mismo período de tiempo. El efecto combinado de estos atributos, se traduce en un incremento de productividad de seis veces por cada unidad de capacidad del fermentador, en comparación con los resultados de emplear levaduras comunes.
- Reciclaje de la levadura: al final del ciclo de fermentación es deseable reciclar la levadura para evitar el costo de propagar levadura. Cuando se emplean levaduras comunes, se requiere la instalación de centrifugas (inversión ≈ de US\$ 1 millón por cada 100 m<sup>3</sup> de producción diaria de etanol). La cepa BPSC-15 se separa del sustrato dentro del mismo fermentador (*flocculent yeast*) sin necesidad de emplear centrifugas ni sistema auxiliar alguno. Resulta así, otro ahorro de capital y de costos de operación.
- Cuando se emplean levaduras comunes en una destilería, partiendo de mieles finales (mieles de purga) se generan entre 12 y 14 litros de vinaza por cada litro de alcohol producido, como resultado de la alta dilución de las ...

los casos, la DQO remanente es de 34 685 ppm y la DBO, de 8 160 ppm. Ambos valores, significativamente superiores a los requerimientos ambientales para el vuelco de descargas líquidas sobre cauces naturales [17].

La referida producción tucumana actual de 140.000 metros cúbicos de alcohol 96 implica un vertido de 1.820.000 metros cúbicos de vinaza sobre la cuenca. Siendo la concentración de potasio como ión, de 1,42%, resulta aproximadamente equivalente a 25.844 toneladas métricas de potasio (ión) descargadas sobre la referida cuenca. El modulo medio del río es de  $87 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (durante el semestre húmedo, el caudal medio es de  $130,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  y durante el semestre seco, de  $52,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Con el caudal medio, el volumen total anual es de  $(87) (31.536.000) = 2.743.632.000 \text{ m}^3$ . De modo que la salinidad, solo debida al potasio (ión) en la cuenca, es  $\approx 9,42 \text{ ppm}$ . Otro inconveniente de la metanogénesis, es la pérdida energética que implica la disipación calórica requerida para alimentar el reactor, con una vinaza que sale de la columna de destilación a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ .

En caso de ser posible, el compostaje es una opción relativamente económica, salvo por los requerimientos de espacio y los altos costos de transporte y de distribución en el campo. Estudios recientes restringen las dosis de aplicación de vinaza en fertirrigación (se prescriben en general  $\approx 150 \text{ m}^3 \text{ Ha}^{-1}$ , estando la distribución condicionada a la disponibilidad de una red de canales). Se desestiman, asimismo, otras alternativas como la mezcla con efluentes cloacales o bien el empleo de áreas-lagunas de sacrificio, en razón de no resolver la exigencia ambiental de

---

...mieles para ajustarlas a la resistencia osmótica de las levaduras. Empleando el sistema *HS/LE Fermentation Process*, se puede lograr que los tradicionales 12 a 14 litros de vinaza por litro de alcohol se reduzcan solo a 4 a 7 litros, lo que disminuye los costos energéticos de la concentración.

- La levadura *Saccharomyces cerevisiae* común, tiene una eficiencia de conversión que oscila entre 400 y 450 gramos de etanol por cada 1 000 gramos de azúcares fermentables. La cepa BPSC-15, tiene un índice de conversión de 470 gramos de etanol por cada 1.000 gramos de azúcares, lo que significa obtener 20 gramos más de alcohol por cada kilogramo de azúcar fermentable que cuando se emplean las mejores levaduras comunes.

- Todas las cepas de levadura *Saccharomyces c.* tienen un punto de inhibición o tolerancia a la concentración de etanol. Según progresa la fermentación va incrementándose la cantidad de etanol en el sustrato; cuando ésta alcanza el 5 o 6% (v/v), las levaduras comunes se inhiben; dejan de producir etanol. La cepa BPSC-15, tolera un medio con 12 a 14% de etanol (v/v).

- En el proceso de destilación, los vinos que solo contienen 6% de etanol, requieren dos veces más energía térmica que los vinos de 12%. Significa que con la cepa BPSC-15, se logra:

- Reducir en un 50% la demanda de la energía térmica y consiguientemente destinar parte del vapor sobrecalentado original, a la generación de energía eléctrica en condensación, con marcados beneficios económicos.
- Disminuir también el tamaño del sistema de destilación en un 50%, con el consiguiente ahorro de costos de capital.
- Bajar los gastos de operación del proceso de destilación.

abatimiento de la carga orgánica y de disminución de la concentración salina. La vinaza concentrada puede ser incorporada al bagazo de la caña de azúcar, constituyendo la mezcla, un combustible alternativo.

La opción de concentración por evaporación para producir vinaza de 55 a 60 °Bx, susceptible de ser quemada como un fluido líquido de bajo poder calorífico, generando vapor y cenizas potásicas fertilizantes, constituye la mejor estrategia de aprovechamiento, pues implica además de una gestión ambiental ejemplar, la utilización de materia y energía, con agua reciclable como efluente y la obtención de beneficios económicos.

#### CONSIDERACIONES FÍSICO-QUÍMICAS Y TECNOLÓGICAS

La vinaza puede ser interpretada como melaza diluida – azúcares fermentescibles + metabolitos de la fermentación no destilados. El peso específico aparente de la vinaza, aumenta menos que proporcionalmente con la concentración de sólidos disueltos, expresada como grados Brix (°Bx) o gramos de sólidos totales disueltos por cada 100 gramos de solución.

Las incrustaciones modifican los valores de los coeficientes de transmisión del calor, los que disminuyen con el aumento del espesor del material incrustado sobre las superficies de calefacción, provocando una caída de la eficiencia térmica de los evaporadores. Cuando el espesor de las incrustaciones alcanza 0,5 mm, debe suspenderse la operación, para dar lugar al ciclo de limpieza<sup>2</sup>. El potasio (K) no precipita.

A modo de orientación, los porcentajes de iones y sustancias incrustados, con respecto a sus concentraciones iniciales en la vinaza, habitualmente analizados, son: Si O<sub>2</sub> ≈ 50%; P<sub>2</sub> O<sub>5</sub> ≈ 20%; S O<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ 20%; Ca<sup>++</sup> ≈ 20%; Mg<sup>++</sup> ≈ 20%; etc. [04].

El coeficiente de transmisión del calor y la cantidad de calor transmitida durante la evaporación, dependen de la diferencia de temperatura entre la superficie calefactora y el líquido en ebullición. A mayor punto de ebullición de la solución a concentrar, menor diferencia entre ambas temperaturas y consecuentemente, la cantidad de calor transmitida. El aumento ebulloscópico

---

2. El proveedor de las instalaciones de concentración, elabora diagramas de tendido de cañerías e instrumentación (*Piping & Instruments*) incluyendo las especificaciones del equipamiento necesario para los procedimientos de limpieza. En el trabajo experimental, se asume a modo de premisa, que la deposición del material incrustado, es homogénea en toda el área de calefacción. Al concentrar vinaza desde 12 °Bx hasta 65 - 80 °Bx, en cuádruple efecto; los tres primeros a presión superior a la atmosférica y el cuarto, bajo presión reducida, se producen incrustaciones, calculadas por diferencia entre los contenidos de materia inorgánica antes y después de cada efecto [02].

es directamente proporcional a la concentración de solutos, lo que determina que a mayor concentración, será menor la velocidad de evaporación<sup>3</sup> [01].

El aumento ebulloscópico disminuye al reducirse la presión efectiva y a presión efectiva constante, el aumento de concentración, determina un incremento del punto ebulloscópico; acentuado, conforme es mayor la presencia de sustancias inorgánicas disueltas. El calor específico se determina manteniendo constantes la presión y la temperatura y variando la concentración entre 10 °Bx ( $Cp \cong 0,9$ ) y 60 °Bx ( $Cp \cong 0,6$ ); la relación del calor específico con la concentración es lineal, de pendiente negativa [05]. La transmisión de calor en el seno del líquido, es directamente proporcional a su calor específico, variable con la concentración<sup>4</sup>; cuanto menor sea ésta, menor será el insumo energético. El  $Cp$  disminuye con el incremento de la concentración, según:

$Cp = 0,9265 - 0,0056 \text{ Bx}$ ; para el jugo de caña de azúcar, se tiene:

$Cp = 1 - 0,006 \text{ Bx}$ , pudiéndose emplear por ello, el conocimiento adquirido en la actividad azucarera.

#### CALOR DE COMBUSTIÓN DE LAVINAZA Y BALANCES DE MASAY ENERGÍA

La concentración y combustión de vinazas, elimina totalmente su carga orgánica y por ende, su efecto altamente contaminante cuando es volcada sobre corrientes de agua. Posibilita asimismo, la transformación de energía química en otras formas de energía y la producción de fertilizantes potásicos [06; 13; 14; 15; 16; 21]. El calor de combustión ( $Hi$ ) de la vinaza, es  $\cong 3\,250 \text{ kcal kg}^{-1}$  de vinaza seca y  $\cong 4\,800 \text{ kcal kg}^{-1}$  de MO.

La relación entre el calor de combustión y el porcentaje de materia orgánica en vinazas estudiadas por la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres de Tucumán, puede expresarse con un coeficiente de

---

3. Por determinación del Brix refractométrico, se obtienen valores superiores en 5 a 10% con respecto al peso seco de sólidos disueltos. Siendo la materia orgánica (MO) del 60 al 65% de los sólidos totales (ST) y la materia inorgánica (MI), del 35 al 40% de estos, se tiene que  $MO / MI \cong 2$ . Se emplea el viscosímetro de Ostwald en un rango de temperaturas de 45 a 90 °C y concentraciones de 28 a 62 °Bx [03]. Al aumentar la viscosidad disminuye el coeficiente de transmisión del calor  $k$ , lo que hace necesaria una mayor superficie de transferencia de calor; a mayores gradientes térmicos entre el fluido calefactor y el líquido a evaporar es requerida una mayor potencia de accionamiento para la circulación forzada. Con el aumento de temperatura, disminuyen, menos que proporcionalmente, la viscosidad cinemática; el peso específico aparente y la viscosidad dinámica.

4. El calor específico a presión constante,  $Cp$  [ $\text{cal (g } ^\circ\text{C)}^{-1}$ ], se expresa como el número de calorías necesarias para elevar 1 °C, la temperatura de 1 g de sustancia.

determinación de  $r^2 = 0,93053$ , con:  $Hi$  [ $\text{kcal kg}^{-1}$  de vinaza seca]<sup>5</sup> = = 313,64884 + (43,50355) (% MO). En general, por cada 1% de incremento en el contenido de materia orgánica, el  $Hi$  aumenta 43,50 kcal  $\text{kg}^{-1}$ . La Tabla 1 – Masa de agua a evaporar en función de la concentración original de vinaza, muestra que partiendo de una vinaza de 11,1 °Bx (11,1 g de soluto en 100 g de solución), para lograr una concentración de 60 °Bx (60 g de soluto en 100 g de solución), deben evaporarse 81,50 g de agua. Lo expresado equivale a indicar una masa de 815 litros de agua por tonelada de vinaza de 11,1 °Bx.

Tabla 1 - Masa de agua a evaporar en función de la concentración original de vinaza

Etapas	Concentración [ °Bx ]	Masa de Solutos [ g ]	Masa de Agua [ g ]	Masa Total [ g ]	$\Delta$ Masa de Agua [ g ]	Masa Total de Agua Evaporada [ g ]
Inicio	11,1	11,1	88,90	100,00		
	12	11,1	81,40	92,50	7,50	7,50
	15	11,1	62,90	74,00	18,50	26,00
	18	11,1	50,57	61,67	12,33	38,33
	21	11,1	41,76	52,86	8,81	47,14
	24	11,1	35,15	46,25	6,61	53,75
	27	11,1	30,01	41,11	5,14	58,89
	30	11,1	25,90	37,00	4,11	63,00
	33	11,1	22,54	33,64	3,36	66,36
	36	11,1	19,73	30,83	2,80	69,17

5. Los compuestos orgánicos presentes en vinazas de melazas, pertenecen a tres grupos distribuidos uniformemente: hexosas (glucosa y fructosa con  $Hi = 3\,746 \text{ kcal kg}^{-1}$ ); ácidos fijos (ácido aconítico con  $Hi = 2\,739 \text{ kcal kg}^{-1}$ ; para otros ácidos orgánicos fijos como láctico; fumárico; málico; succínico; cítrico; etc., con  $2\,388 \text{ kcal kg}^{-1} \leq Hi \leq 3\,622 \text{ kcal kg}^{-1}$ , con un valor promedio de  $Hi = 2\,850 \text{ kcal kg}^{-1} \cong Hi_{\text{ácido aconítico}}$ ) y ácidos volátiles. Éstos presentan valores de  $Hi$  variables con el número de átomos de carbono; por ejemplo, si se considera el rango desde ácido fórmico hasta ácido butírico, los  $Hi$  varían entre  $1\,364,3 \text{ kcal kg}^{-1}$ , hasta  $5\,958 \text{ kcal kg}^{-1}$ , con un promedio de  $Hi \cong 3\,943 \text{ kcal kg}^{-1}$  [05].

Etapas	Concentración [ °Bx ]	Masa de Solute [ g ]	Masa de Agua [ g ]	Masa Total [ g ]	$\Delta$ Masa de Agua [ g ]	Masa Total de Agua Evaporada [ g ]
	39	11,1	17,36	28,46	2,37	71,54
	42	11,1	15,33	26,43	2,03	73,57
	45	11,1	13,57	24,67	1,76	75,33
	48	11,1	12,03	23,13	1,54	76,88
	51	11,1	10,66	21,76	1,36	78,24
	54	11,1	9,46	20,56	1,21	79,44
	57	11,1	8,37	19,47	1,08	80,53
Final	60	11,1	7,40	18,50	0,97	81,50
	63	11,1	6,52	17,62	0,88	82,38

Los calores de combustión de vinazas de 60 °Bx, pueden determinarse haciendo:

$Hi_{60\text{ °Bx}} = (Hi_{ss}) (0,6) - (585) (0,4)$ , donde  $Hi_{ss}$  es el calor de combustión base seca o poder calorífico inferior seco; 0,6 es la proporción de material seco en la vinaza de 60 °Bx; 585 son las kilocal requeridas para evaporar 1 kg de agua a 20 °C (calor de vaporización) y 0,4 es la razón decimal del agua. En general,  $Hi_{\text{vinaza } 60\text{ °Bx}} \cong 1.650 \text{ kcal kg}^{-1}$ . Si 1 kg de vapor, evapora 1 kg de agua, el vapor a suministrar para la concentración de la vinaza en un múltiple efecto, será el consumido por el primer cuerpo, ya que los restantes efectos emplearán el vapor producido en el precedente; con lo que puede evaluarse tal como se trata más adelante, la cantidad de calor requerida para la evaporación de la vinaza en un tándem de quintuple efecto.

Si se incinera vinaza de 60 °Bx, se obtienen 305.250 kcal tonelada<sup>-1</sup> de vinaza original; esto resulta de considerar el valor de 18,50 g de masa total de vinaza de 60 °Bx, obtenida de 100 g de vinaza original de 11,1 °Bx; lo expresado equivale a 185 kg de masa total de vinaza de 60 °Bx. Haciendo el producto:  $(185) (1.650) = 305.250 \text{ kcal t}^{-1}$  de vinaza original. Para evaporar 815 kg de agua de una tonelada de vinaza original, durante la operación de concentración, empleando un solo efecto, se requieren:  $(815) (540) = 440.100 \text{ kcal t}^{-1}$  de vinaza original. El segundo factor del miembro de la



izquierda, es el calor latente de vaporización del agua a 100 °C (540 kcal kg<sup>-1</sup>). Asumiendo que en un tándem de quintuple efecto, se hace a la primer caja de evaporación, un aporte energético como vapor de calefacción, del orden del 30 al 40% del total requerido, se tiene: (0,35) (440 100) = 154 035 kcal t<sup>-1</sup> de vinaza original.

La diferencia: 305 250 - 154 035 = 151 215 kcal t<sup>-1</sup> de vinaza original, expresa la cantidad de energía que puede ser aprovechada en la generación de vapor, a partir de cada tonelada de vinaza original. Para el módulo de destilación propuesto (100 m<sup>3</sup> día<sup>-1</sup> de alcohol 96), se tiene una disponibilidad energética diaria de aproximadamente: (1 300) (151 215) ≅ 197 millones de kcal ≅ 19 700 kg de fueloil de poder calorífico inferior:  $Hi = 10\,000 \text{ kcal kg}^{-1}$  o 23 355 (N m<sup>3</sup>) de gas de  $Hi = 8\,435 \text{ kcal (N m)}^{-3}$  o 106,486 toneladas de bagazo con  $Hi_{50\% H} = 1\,850 \text{ kcal kg}^{-1}$ .

Reviste fundamental importancia en lo que se refiere a la energía neta obtenible, la concentración inicial de la vinaza, siendo la que resulta de la fermentación de melaza diluida de caña de azúcar, la que aporta mayores beneficios económico-energéticos. Es necesario incorporar calentamiento indirecto a las columnas de destilación (empleo de calandrias o intercambiadores de calor, donde el vapor cede su calor de condensación), para evitar como se ha expresado, la dilución resultante de la condensación del vapor de calefacción, cuando se lo inyecta al mosto (calentamiento directo). La calefacción indirecta implica una reducción de volumen del orden del 25% en la vinaza efluente, manteniéndose constante la masa de sólidos totales disueltos [22]. Empleando la Tabla 1, se tendrán 11,1 g de soluto, disueltos en (0,75) (88,90) = 66,675 g de agua, resultando una masa total de 77,775 g. Siendo 11,1 g aproximadamente el 14% de la masa total, se partiría de una vinaza de 14 °Bx; evaporándose 88,90 - 66,675 = 22,225 g menos de agua que en la situación de referencia (vinaza de 11,1 °Bx) o equivalentemente, 222,25 litros de agua menos, por tonelada de vinaza.

Refiriendo el volumen a 1.300 toneladas de vinaza por día, estimadas para una destilería de 100 m<sup>3</sup> día<sup>-1</sup> de alcohol 96, lo calculado equivale a evaporar (222,25) (1 300) = 288.925 kg de agua, menos diariamente; consiguientemente, se tiene:

(288.925) (540) (0,35) = 54.606.825 kcal día<sup>-1</sup>, menos, que en la situación de calor directo ≅ 5.461 kg de fueloil ≅ 6.474 N m<sup>3</sup> de gas. Esta situación mejora significativamente, el balance energético positivo, resultante de la concentración-combustión de vinaza:

**Evaporación:**

$$(815,00 - 222,25) (540) (0,35) = 112.030 \text{ kcal t}^{-1} \text{ de vinaza;}$$

**Balance:**

$$305.250 - 112.030 = 193.220 \text{ kcal t}^{-1} \text{ de vinaza original;}$$

**Disponibilidad energética:**

$$(193.220) (1.300) = 251.186.000 \text{ kcal día}^{-1}$$

$$(\equiv 25\,187 \text{ kg de fueloil; } \equiv 29\,780 \text{ N m}^3 \text{ de gas}).$$

Interesa conocer la cantidad de potasio (K) que puede recuperarse en las cenizas resultantes de la combustión de vinaza de 60°Bx. El K hace un aporte energético del orden de 30.000 kcal t<sup>-1</sup> de vinaza original, proveniente de columnas de destilación con calentamiento directo. Si se trata de calefacción indirecta, se obtienen ≈ 40 000 kcal t<sup>-1</sup> de vinaza original, efluente de un destilador con calentamiento indirecto. Se toma como contenido energético del K: 2.315 kcal kg<sup>-1</sup>. En la vinaza proveniente de destilación con calentamiento directo, empleada como referencia en el presente documento, se tienen 14,2 kg de K<sup>+</sup> por tonelada; resulta: (2 315) (14,2) = 32.873 kcal (t de vinaza original)<sup>-1</sup>, que debe sumarse a la energía calórica neta proveniente de la combustión de la vinaza concentrada. Referido a una jornada, resulta: (32.873) (1.300) = 42.734.900 kcal día<sup>-1</sup>, lo que implica un incremento en la disponibilidad energética, del 22%.

#### TIPOS DE EVAPORADORES

Según los criterios de diseño y las características de operación, se dispone en el mercado, de evaporadores de película descendente; de circulación forzada; de placas o platos; de circulación; de lecho fluidizado; de recorrido corto y película descendente; de película ascendente; de escurrimiento en contraflujo; con agitación; de tubo de calentamiento del líquido, en espiral o de serpentina; etc. [09; 10; 11; 16].

#### BALANCE DE MASAS Y RELACIONES DE CONCENTRACIÓN EN LAS PLANTAS DE EVAPORACIÓN

Si parte del solvente o del agua es evaporada ( $C$  [kg hora<sup>-1</sup>]) del flujo de producto ( $A$  [kg hora<sup>-1</sup>]), la cantidad residual ( $B$  [kg hora<sup>-1</sup>]), es el concentrado:  $A = B + C$ . El producto circula con concentración inicial  $C_A$  y el concentrado tiene concentración  $C_B$ , que es la concentración final. La cantidad evaporada  $C$  o flujo de vapor vegetal ( $C$  [kg hora<sup>-1</sup>]), puede

definirse como la diferencia entre la cantidad de la solución diluida y el concentrado:  $C = A - B$  (ver en la Figura 1, el evaporador de película descendente W03, donde  $A$  ingresa por la parte superior,  $B$  es descargado del fondo del separador centrífugo F03 y por la parte superior de éste, sale el vapor vegetal  $C$ ). La relación de evaporación es una medida del proceso de concentración; es la razón entre la concentración final y la inicial, expresadas como porcentajes en peso de sustancia seca [10; 11]:

$$e = \frac{A}{B} = \frac{C_B}{C_A} \quad \text{pues por la conservación de la masa de soluto, es:}$$

$$(C_A) (A) = (C_B) (B).$$

Si el solvente es evaporado de modo uniforme de la solución diluida, la concentración aumenta ligeramente al principio, pero luego lo hace rápidamente hasta alcanzar el máximo teórico. Cuanto más baja es la concentración inicial del producto  $C_A$ , mayor es la pendiente de la curva de concentración. Se emplean en todos los casos caudales máxicos:  $(C_A) (A) = (C_B) (B)$ . Si se conocen las concentraciones o la relación de evaporación, pueden calcularse las cantidades, dada la cantidad de  $A$  a ser evaporada.

$$\begin{aligned} \text{Como } A = B + C \Rightarrow C = A - B, \text{ siendo: } B = A / e \Rightarrow C = A - (A / e) = \\ = [ (e) (A) - A ] / e = A [ (e - 1) / e ]. \text{ Como } B = A - C \Rightarrow B = A - A [ (e - 1) / e ] = \\ = A \{ 1 - [ (e - 1) / e ] \} = A [ (e - e + 1) / e ] = A ( 1 / e ). \end{aligned}$$

#### EFICIENCIA ENERGÉTICA DE PLANTAS DE EVAPORACIÓN

Los costos operativos de una planta de evaporación están determinados por el consumo energético. Bajo condiciones de régimen estacionario, debe haber un balance entre las energías entrantes y salientes del sistema. Se dispone de tres modos de ahorro de energía:

- evaporación en múltiple efecto;
- recompresión térmica de vapores vegetales;
- recompresión mecánica de vapores vegetales.

La aplicación de alguno de los recursos mencionados, disminuye el consumo de energía; es posible asimismo, combinar dos de ellos y aún los tres en casos de avanzado desarrollo tecnológico, con ventajas en materia de montos de inversión y gastos operativos.

## EVAPORACIÓN EN MÚLTIPLE EFECTO

Si se considera el balance térmico de un evaporador de efecto simple, se tiene que el contenido calórico o entalpía de los vapores vegetales, es aproximadamente igual al insumo calórico de la calefacción. En el caso de la evaporación de agua, se tiene que aproximadamente 1 kg hora<sup>-1</sup> de vapores vegetales, es producido por 1 kg hora<sup>-1</sup> de vapor de calefacción, dado que los calores específicos de evaporación del lado del calentamiento y del lado del producto, son aproximadamente los mismos [10; 11]. Si la cantidad de vapores vegetales producida por la energía primaria del vapor de calefacción, es empleada en el calentamiento de un segundo efecto, el consumo energético global, se reduce en aproximadamente 50%. Este criterio puede seguir aplicándose en sucesivos efectos, para incrementar el ahorro de energía. La Tabla 2, ilustra sobre el consumo específico de vapor, en función del número de efectos <sup>6</sup>.

Tabla 2 – Requerimientos de vapor de calefacción, escape o contrapresión y consumo específico, en función del número de efectos de evaporación

Número de efectos	Vapor de calefacción [ kg / hora ]	Vapor vegetal [ kg / hora ]	Consumo específico de vapor [% ]
1	1	1	100
3	1	3	33

## RECOMPRESIÓN TÉRMICA DE VAPORES VEGETALES

Durante la recompresión térmica, los vapores vegetales provenientes de una cámara de ebullición, son nuevamente comprimidos a la presión (mayor) de un cámara de calentamiento, en concordancia con el principio de la bomba de calor. Como la temperatura del vapor saturado, correspondiente a la presión de la cámara de calentamiento, es mayor, éste puede ser reutilizado como vapor de calefacción. Se utilizan para ello, compresores

---

6. La máxima temperatura de calentamiento admisible para el primer efecto y la más baja temperatura de ebullición del último efecto, conforman una diferencia térmica global que puede dividirse entre los efectos individuales. Consecuentemente, la diferencia de temperaturas por efecto, disminuye conforme aumenta el número de efectos. Por esta razón, deben incrementarse las superficies de calefacción de los efectos individuales, para lograr la tasa de evaporación requerida, garantizando la más baja diferencia de temperatura. La superficie de calefacción total de todos los efectos, crece proporcionalmente con el número de efectos; también los montos de inversión, mas el ahorro energético decrece progresivamente.

de chorro de vapor, sin partes móviles, que funcionan conforme al principio de la bomba de chorro de vapor<sup>7</sup>.

#### RECOMPRESIÓN MECÁNICA DE VAPORES VEGETALES

Las plantas de evaporación con sistema de calefacción equipado con recompresores, funcionan con economía de energía. Los recompresores de chorro de vapor, sólo comprimen parte de los vapores vegetales; los recompresores mecánicos reciclan todo el vapor que sale del evaporador<sup>8</sup>.

#### FLUJOS DE MASA Y ENERGÍA EN EVAPORADORES CON DIFERENTES TIPOS DE CALENTAMIENTO

Simple calentamiento<sup>9</sup>; recompresión térmica de los vapores vegetales<sup>10</sup>; recompresión mecánica de los vapores vegetales<sup>11</sup>; etc.

---

7. El empleo de la recompresión térmica de vapores vegetales brinda una economía energética equivalente a un efecto de evaporación adicional. Para la operación del recompresor, se necesita un aporte de vapor motriz, el que es transferido como excedente al siguiente efecto o bien al condensador. La energía de los vapores vegetales excedentes, es similar a la energía de la cantidad de vapor motriz empleada.

8. El vapor es recomprimido a la presión correspondiente a la temperatura del vapor de calefacción del evaporador, empleando una fracción de la entalpía recuperada del vapor, como energía eléctrica. El principio operativo es similar al de la bomba de calor. El recompresor mecánico normalmente empleado es un ventilador centrífugo de alta presión y una sola etapa, o bien, un turbo compresor de alta velocidad de flujo, con relaciones de compresión de vapor de 1 : 1,2 a 1 : 2 y velocidades de rotación de 3.000 a 18.000 rpm. En caso de requerirse incrementos de presión mayores, se emplean compresores de etapas múltiples. La energía de los condensados de vapor vegetal, es utilizada frecuentemente en el precalentamiento del producto de alimentación. Las cantidades de calor a disipar, se reducen, pues el evaporador aprovecha la energía que en general se pierde con el agua de enfriamiento del condensador. Dependiendo de las condiciones de operación de la planta, una reducida cantidad de vapor de calefacción adicional o de condensación de un exceso de vapores vegetales, puede ser requerida para mantener el balance calórico del evaporador y para asegurar una operación estable.

9. Si se considera el balance calórico de un evaporador de simple efecto, se observa que la entalpía o contenido calórico de los vapores vegetales es aproximadamente igual al insumo de calefacción. En el caso común de evaporación de agua, app. 1 kg hora<sup>-1</sup> de vapor vegetal, es producido por 1 kg hora<sup>-1</sup> de vapor de calefacción, dado que los valores de calor específico de evaporación en el espacio de calentamiento y en el del producto, son aproximadamente los mismos, tal como se ha expresado.

10. Una cantidad del vapor de calefacción identificada como vapor motriz, se requiere para la operación de recompresión térmica. La cantidad de vapor motriz debe ser transferida al próximo efecto, o bien al condensador, como vapores residuales excedentes. La energía contenida en estos se corresponde con la cantidad de energía suministrada como vapor motriz, tal como se ha anotado.

11. La operación de plantas de evaporación calefaccionadas con el auxilio de esta mejora, requiere reducida energía suplementaria. Como se consignó precedentemente, el equipo se basa en el principio de la bomba de calor. Prácticamente la totalidad de los vapores vegetales es comprimida y reciclada. Sólo se requiere una reducida cantidad de vapor de calefacción durante la puesta en marcha.

## ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE UNA PLANTA DE EVAPORACIÓN PARA 1.300 TONELADAS DÍA<sup>-1</sup> DE VINAZA

Si deben evaporarse 815 kg de agua por tonelada de vinaza, en la jornada se producirán:  $(815) (1.300) = 1.059.500$  kg de vapores vegetales, equivalentes a 44.146 kg hora<sup>-1</sup>. La planta objeto del presente análisis, se ha dimensionado para evaporar 46.048 kg hora<sup>-1</sup>, de acuerdo con la experiencia disponible [10].

### DATOS DE DISEÑO Y DE CONSUMO

#### Datos de diseño

Producto . . . . . vinaza de destilería de alcohol 96

Tasa total de evaporación: . . . . . 46.048 kg de agua hora<sup>-1</sup>

#### Condiciones de alimentación de la vinaza

Cantidad . . . . . 56.500 kg de vinaza hora<sup>-1</sup>

Temperatura . . . . . 85 °C

Concentración . . . . . 11,1% ST

pH. . . . . 5,2

#### Concentrado

Cantidad . . . . . 10.452 kg de vinaza de 60°Bx hora<sup>-1</sup>

Temperatura . . . . . ≈ 55 °C

Concentración . . . . . 60% ST

Presión . . . . . 4 bar g

#### Condensados del vapor

Cantidad . . . . . 46.118 kg hora<sup>-1</sup>

Temperatura . . . . . ≈ 53 °C

Presión . . . . . 3 bar g

### DATOS DE ENERGÍA Y CONSUMO

Vapor de calefacción requerido . . . . . ≈ 8.600 kg hora<sup>-1</sup>  
(de 1,5 bar g de presión constante, en la planta)

#### Reflujo de condensados de vapor

Cantidad . . . . . ≈ 8.530 kg hora<sup>-1</sup>

Temperatura . . . . .  $\approx 103\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 Presión . . . . .  $3\text{ bar g}$   
 Agua de enfriamiento requerida (calentada de  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):  
 Cantidad . . . . .  $660\text{ m}^3\text{ hora}^{-1}$   
 Agua de servicio (para el anillo líquido de la bomba de vacío):  
 Cantidad . . . . .  $3\text{ m}^3\text{ hora}^{-1}$   
 Temperatura . . . . .  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$   
 Sellos de agua (para las bombas):  
 Cantidad . . . . .  $3\text{ m}^3\text{ hora}^{-1}$   
 Presión . . . . .  $8\text{ bar g}$   
 Energía eléctrica requerida:  
 Bombas . . . . .  $\approx 850\text{ kW}$  de potencia instalada de motores  
 para  $400\text{ V}$ , trifásicos y  $50\text{ Hz}$ .

#### INSTALACIONES COMPLEMENTARIAS

Vapor de calefacción:

La presión del vapor en la planta, debe ser de  $1,5\text{ bar g}$ , constante.

Agua de enfriamiento:

El agua de la torre de enfriamiento, calentada de  $32\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $42\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presión de admisión, igual a  $4\text{ bar g}$ , en relación con la cota de nivel  $\pm 0$ .

Agua para el sello de las bombas centrífugas:

Como máximo a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; con una dureza total máxima de  $7^{\circ}\text{ GD}$  y una sobrepresión de  $\approx 8\text{ bar}$ .

Agua de servicio para el anillo líquido de la bomba de vacío:

Como máximo a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; con una dureza total máxima de  $7^{\circ}\text{ GD}$  y una sobrepresión de  $\approx 2\text{ bar}$ .

Energía eléctrica:

Tensión de trabajo de los motores trifásicos de las bombas centrífugas:  $400\text{ V}$  y de  $50\text{ Hz}$ .

Aire para el sistema de control:

Debe disponerse para mediciones neumáticas y accionamiento de los

dispositivos o actuadores de control, con una presión de 7 bar g; con un rango de variación de  $\pm 0,1$  bar; libre de agua y/o aceite.

Solución para limpieza de equipos o *Clean-in-Place (CIP) solution*.

Con una concentración de alimentación de soda,  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ , de 8,5% y ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , de 2% como mínimo.

#### ASPECTOS DE DISEÑO

ver Figura 1 [10; 11]

#### Materiales:

Todas las partes en contacto con vapores vegetales y condensados de vapores vegetales, serán ejecutadas en acero inoxidable n° 1.4404 / 316 L.

Todas las partes de evaporadores en contacto con vapor vivo y condensados de vapor vivo, serán ejecutadas en acero inoxidable n° 1.4301 / 304.

Todas las partes en contacto con agua de enfriamiento, serán hechas en acero al carbono; todos los soportes se ejecutarán en acero al carbono.

Las bombas, sus carcasas e impulsores se fabricarán con 1.4571 / 1.4408.

#### Directrices de diseño; equipos y componentes de la planta:

El cuerpo de calentamiento del evaporador de circulación forzada W01 está diseñado para trabajar a 1,5 bar g y con vacío, a 140 °C. Los otros aparatos; equipos y cañerías, en función de las condiciones de diseño, se ajustan a las correspondientes normas alemanas de ingeniería<sup>12</sup>.

---

12. La planta cuenta con dos evaporadores de circulación forzada {W01, W02}; con tres evaporadores de película descendente {W03, W04, W05}; con uno condensador de superficie {W06}; con dos separadores de circulación forzada {F01, F02}; con tres separadores centrifugos {F03, F04, F05}; con uno enfriador instantáneo o *flash cooler* {A01}; con un sistema de sello hidráulico para las bombas; con tres recipientes para condensados {B01, B02, B03}; con 1 bomba de vacío {P01}; con 12 bombas centrifugas para vinaza {P02, P03, P04, P05, P06, P07, P07, P08, P09, P10, P11, P12, P13}; con tres bombas centrifugas para condensados {P14, P15, P16} y ocho convertidores de frecuencia para electromotores de bombas. La provisión incluye instrumental de medición y control, para monitoreo de vapor; vacío; agua de enfriamiento; niveles en recipientes; alimentación de vinaza y concentración de ésta. También el panel de control y el software / hardware {PLC, CPU}; el centro de comando de motores con aparatos de protección y maniobra y la estación de operación que registra y muestra todas las señales provenientes de los instrumentos de medición; comanda válvulas y electromotores de bombas; supervisa los lazos de control y la programación de secuencias de puesta en marcha; limpieza; producción y salida de servicio. También informa gráficamente sobre la trayectoria y tendencia de los parámetros analógicos de funcionamiento; señales de alarma; mensajes del sistema e interfase con la periferia de la planta empleando aproximadamente 20 señales.

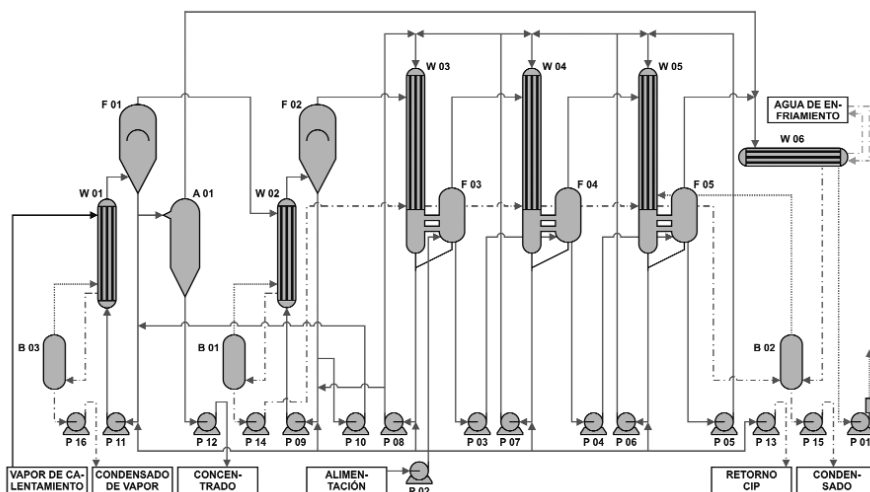


En relación con la instalación de la planta de concentración de vinazas por evaporación, corren por cuenta del comitente, la disposición del terreno y la preparación del área de trabajo; la construcción y la provisión de los materiales necesarios para la edificación; la elaboración de la documentación inherente a los edificios; la ejecución de las cimentaciones y puesta a tierra de las estructuras de acero y componentes de la planta; la construcción del edificio donde se ubiquen los equipos, los cerramientos, la carpintería de obra y la cubierta; la iluminación del área de trabajo y la perimetral; la protección contra incendios, rayos, etc. y el cumplimiento de las normas vigentes en materia de higiene y seguridad en el trabajo; las instalaciones sanitarias, de aire acondicionado, ventilación, calefacción, etc.; la ejecución y/o montaje de accesorios para el cableado; los pozos de bombeo, los drenajes, la estabilización y disposición final de efluentes; el tratamiento del agua para satisfacer los requerimientos de calidad planteados por el proceso y los sellos hidráulicos de las bombas; las impermeabilizaciones para evitar la contaminación del suelo y las napas, en caso de pérdidas y derrames. También, las instalaciones para almacenamiento y depósito de productos, repuestos y materiales; depósito de almacenamiento para la alimentación de vinaza; tanque para condensados; tanque para la vinaza concentrada (60% ST); recipientes de la planta de limpieza *CIP (Clean-in-Place)*: tanque para soda cáustica (mínimo 8,5 wt.%), tanque para ácido nítrico (mínimo 2 wt.%); tanque para ácido nítrico concentrado (53 wt.%) [18]<sup>13</sup>.

---

13. También dispositivos para el control del aire comprimido de aceites y agentes químicos requeridos para la instalación, comisionamiento y operación e la planta; pago de impuestos y permisos de importación; servicios de ingeniería requeridos para las habilitaciones oficiales; autorizaciones y licencias en caso de requerirse para la operación; alimentación eléctrica en baja tensión para motores y convertidores de frecuencia; cañerías; aislación térmica y acústica; estructura de acero (incluyendo las verificaciones resistentes); alojamiento para las bombas; transporte de los componentes de la planta; instalación eléctrica (cables, tendido y conexonado); materiales para las instalaciones eléctrica y neumática; instalación y comisionamiento de la planta.

Figura 1 - Esquema con indicación de flujos, de una planta de evaporación para concentrar 1.300 toneladas día<sup>-1</sup> de vinaza de melaza de caña de azúcar



Observaciones: la planta cuenta con dos evaporadores de circulación forzada {W01, W02}; con tres evaporadores de película descendente {W03, W04, W05}; con uno condensador de superficie {W06}; con dos separadores de circulación forzada {F01, F02}; con tres separadores centrífugos {F03, F04, F05}; con uno enfriador instantáneo o *flash cooler* {A01}; con un sistema de sello hidráulico para las bombas; con tres recipientes para condensados {B01, B02, B03}; con una bomba de vacío {P01}; con 12 bombas centrífugas para vinaza {P02, P03, P04, P05, P06, P07, P07, P08, P09, P10, P11, P12, P13}; con tres bombas centrífugas para condensados {P14, P15, P16} y ocho convertidores de frecuencia para electromotores de bombas.

La vinaza concentrada a 60 °Bx., resultante del proceso de evaporación, es un líquido color café oscuro, con olor a miel, denso y viscoso<sup>14</sup>.

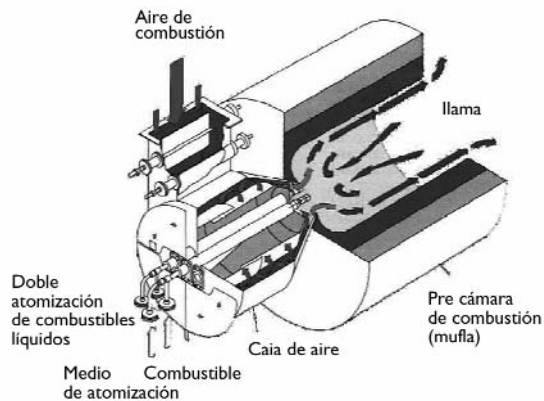
## COMBUSTIÓN DE LA VINAZA DE 60 °BX

Combustibles de bajo poder calorífico: es el caso de los líquidos residuales {vinaza, melaza, licor negro, etc.}, que pueden ser quemados empleando sistemas de combustión especializados, con flujo de vórtice e

14. Contiene app. 55% m/m de Sólidos Totales; 621 Kg m<sup>-3</sup> (45% m/m) de Materia Orgánica; 4,3 Kg m<sup>-3</sup> (0,32% m/m) de Nitrógeno (como N); 0,5 Kg m<sup>-3</sup> (0,04% m/m) de Fósforo (como P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>); 62,4 Kg m<sup>-3</sup> (4,8% m/m) de Potasio (como K<sub>2</sub> O); 7 Kg m<sup>-3</sup> (0,51% m/m) de Calcio (como Ca O); 9 Kg m<sup>-3</sup> (0,67% m/m) de Magnesio (como Mg O); 35 Kg m<sup>-3</sup> (2,59% m/m) de Sulfatos (como S O<sub>4</sub>); 4,3 ≤ p H ≤ 4,5 y una densidad de 1 300 kg m<sup>-3</sup>. Tiene asimismo 45% m/m de Humedad; 5, 21% m/m bs de proteínas; 11,9% m/m bs de Cenizas; 0% m/m bs de Grasas; 0% m/m bs de Fibras; 0,25% m/m bs de Calcio (como Ca); 0,078% m/m bs de Fósforo (como P); 150 000 ≤ DQO ≤ 250 000 mg litro<sup>-1</sup>; etc.

inyección tangencial en una mufla [19]. El quemador torsional<sup>15</sup>, por ejemplo, ha sido probado en aplicaciones industriales y en plantas de potencia (ver esquema en Figura 2). Es un modelo dúo-bloque que emplea el principio de difusión y reduce las emisiones de CO y de NO x. El proceso de combustión se inicia con un combustible tradicional, calentando la mufla hasta alcanzar la temperatura que permita la combustión completa del fluido residual. Se inyecta luego la vinaza 60, reduciéndose gradualmente la cantidad de combustible convencional, hasta que quede operando como llama soporte (asegura la estabilidad y la combustión completa). El aire de combustión es tangencialmente suministrado; ingresa en el ángulo interno del quemador y se acelera a través del cono que le imprime la rotación para su entrada en la mufla. El anillo de aire es ajustado para obtener una rotación supercrítica de éste en su ingreso al hogar. El aire central acomete en forma independiente por el anillo formado entre la lanza de combustible central y el tubo de aire [19; 20].

Figura 2 – Esquema de un quemador torsional [20]

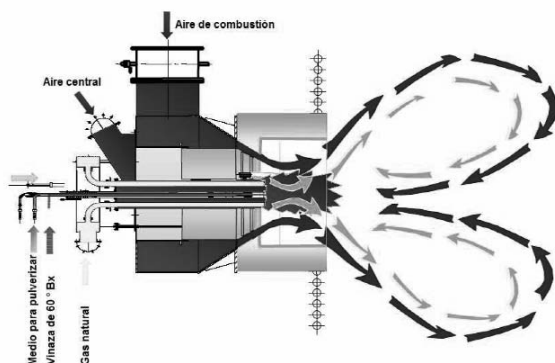


15. El quemador torsional consta básicamente de los siguientes componentes:

- caja de aire torsional;
- lanza central de combustible;
- registro (*damper*) de control de aire de combustión, con su actuador;
- registro (*damper*) de control de aire central, con su actuador;
- sistema de monitoreo del aire de combustión, consistente de un presostato con válvula de prueba y bloqueo;
- detector de llama principal y piloto de encendido.

Los registros (*dampers*) de control del aire de combustión y del aire central se ajustan independientemente por medio del sistema de control, en función de la demanda de carga. Los respectivos actuadores son accionados por un sistema de posicionamiento electrónico, diseñado para esta aplicación. Mediante el correcto ajuste de las proporciones de cada corriente de aire, se logran, un rango amplio de control; combustión óptima y bajos valores de emisiones, independientemente del nivel de carga (ver Figura 3). La entrada del aire de combustión, produce la mezcla del combustible residual con el aire de combustión y estando el material refractario caliente, se asegura la fuente de ignición de la mezcla, obteniendo un perfil homogéneo de temperaturas. Combustibles líquidos o gaseosos pueden ser utilizados para el calentamiento inicial, o para el piloto de encendido.

Figura 3 – Esquema de un quemador torsional para líquidos de bajo poder calorífico [20]



#### CENIZAS POTÁSICAS RESULTANTES DE LA COMBUSTIÓN

Siendo el peso atómico del potasio, (K) = 39,10 y el del cloro, (Cl) = 35,45; el peso molecular del cloruro de potasio (K Cl), es: 74,55. Haciendo

$$\frac{PM_{KCl}}{PA_K} = \frac{74,55}{39,10} \cong 1,91, \text{ se tiene el factor de conversión de masas de potasio,}$$

en masas de cloruro de potasio. Se ha documentado la recuperación de sales potásicas [06; 13; 14; 15; 16; 21]. Por ejemplo, 18,46 toneladas de K+ fertilizante, equivalen a (1,91) (18,46)  $\cong$  35,20 toneladas de cloruro de potasio, que es como se importa este fertilizante en la Argentina. Similarmente,

siendo el peso molecular del sulfato de potasio ( $K_2 SO_4$ ), igual a:  
 $PM K_2 SO_4 = (2) (39,10) + 32,07 + (4) (16) = 174,27$ , puede calcularse el factor de conversión de masas de potasio en masas de sulfato

de potasio, haciendo:  $\frac{PM K_2 SO_4}{PA K} = \frac{174,27}{39,10} \cong 4,46$

Por consiguiente, 18,46 t de  $K^+$  fertilizante equivalen a (4,46) (18,46)  $\cong$  82,28 toneladas de sulfato de potasio.

## EVALUACIÓN DEL PROYECTO DE INVERSIÓN RELACIONADO CON UNA PLANTA DE CONCENTRACIÓN Y EVAPORACIÓN DE VINAZA DE MELAZA

### INTRODUCCIÓN

La puesta en operación del sistema, constituye un proyecto de inversión, del tipo nuevo negocio. La substitución de los actuales quemadores de calderas por los nuevos quemadores torsionales para la combustión de vinaza concentrada, combustible líquido de bajo poder calorífico o *low calorific value liquid fuel (LCV Fuel)*, puede identificarse como proyecto de inversión del tipo nuevo negocio o bien como de reemplazo de factores [07; 08]. En ambos casos, se tienen los mencionados tres elementos: erogación de capital; retorno futuro en forma de flujo positivo de fondos y secuencia temporal en la que el primer elemento (la inversión) se produce generalmente (aunque no siempre) al comienzo del proyecto (como es en el presente caso) y el segundo (el retorno) se genera en el futuro (como es en el presente caso).

Datos de producción de alcohol 96 (Tabla 3): El planteo con propósitos de ejemplificar la evaluación económica, se formula a partir de las siguientes premisas [07]:

Producción global anual de alcohol 96:	200 000 m <sup>3</sup>
Producción diaria de alcohol 96 de una destilería tipo:	100 m <sup>3</sup>
Estimación del período de trabajo anual de la destilería:	250 días
Estimación de la producción anual de alcohol 96 de la destilería tipo:	25 000 m <sup>3</sup>
Número de destilerías tipo consideradas:	5 a 8
Producción diaria de alcohol 96 de ocho destilerías:	800 m <sup>3</sup>

**Producción equivalente de fueloil (Tabla 4):**

Producción excedente diaria (en toneladas):	20
Días por año:	250
Producción anual (en toneladas):	5 000
Precio por tonelada (en \$, sin flete ni IVA):	1 400
Precio por tonelada (en \$; incluido flete, sin IVA):	1 565
Precio por tonelada (en US\$):	497
Valor Total de la Producción anual:	7 825 000

**Producción de cloruro de potasio, K Cl (Tabla 5):**

Producción Total anual de KCl en la región (toneladas):	70 400
Destilerías en operación en la región:	8
Producción anual por destilería (toneladas):	8 800
Precio por tonelada (en US\$, 2007):	280
Precio por tonelada neto de flete a Provincia de Buenos Aires (en US\$, 2007):	228
Precio por tonelada neto de flete a Sao Paulo (en US\$, 2007):	185
VP anual de K Cl (una destilería, en US\$, 2007):	2 464 000
VP anual de K Cl en la región (en US\$, 2007):	19 712 000

**SUPUESTOS SOBRE LAS VENTAS DE CLORURO DE POTASIO (KCL)**

Se considera que estando el mercado nacional atendido por la importación (22 000 toneladas año<sup>-1</sup>), la penetración del producto alternativo local, será progresiva. Para ello, deberá contarse con el asesoramiento y asistencia de organismos oficiales provinciales (Subsecretaría de Comercio Exterior, dependiente del Ministerio de Desarrollo Productivo de la Provincia

de Tucumán) y nacionales (Ministerios de Economía y de Relaciones Exteriores de la República Argentina). Se estima que durante los tres primeros años, se tendrá un saldo no-comercializable, decreciente, para alcanzar en el cuarto año una nivelación entre producción de fertilizante potásico y ventas, tal como muestra la Tabla 6 – Supuestos sobre las ventas de cloruro de potasio.

Se discrimina en el presente caso, como en todo el análisis económico, entre tipos de cambio, comprador (\$ 3,04 / 1 US\$), para los ingresos y vendedor (\$ 3,08 / 1 US\$), para los egresos. Se toma como valor del flete a la pampa húmeda, US\$ 54 / tonelada y al área de caña de azúcar del sureste brasileiro, US\$ 99 / tonelada [07].

**Tabla 6 - Supuestos sobre las ventas de cloruro de potasio**

<b>Año</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6 a 20</b>
Total de toneladas vendidas por año:	10 000	20 000	40 000	70 400	70 400	70 400
Toneladas vendidas por año por destilería:	1 250	2 500	5 000	8 800	8 800	8 800
Ventas con destino a la provincia de Bs. As.:	1 250	1 875	2 500	2 500	2 500	2 500
Ventas con destino a São Paulo (Brasil):	0	625	2 500	6 300	6 300	6 300
Valor de las ventas en la prov. de Bs. As. <sup>16</sup> :	284 524	426 786	569 048	569 048	569 048	569 048
Valor de las ventas en São Paulo (Brasil) <sup>17</sup> :	0	115 476	461 904	1 164 000	1 164 000	1 164 000
Valor de las ventas anuales de K Cl (en US\$):	284 524	542 262	1 030 953	1 733 048	1 733 048	1 733 048

16. Sin flete, en US\$

17. Neto de flete, en US\$

## COSTOS DE OPERACIÓN

La circunstancia de constituir la combustión de la vinaza concentrada (60°Bx), el modo de aprovechar su poder calorífico en la generación de vapor sobrecalentado, destinado a cubrir los requerimientos energéticos y calóricos (5 t hora<sup>-1</sup> de vapor sobrecalentado a 17,5 bar/g y 300 °C) de la planta de concentración, hace que el insumo energético no se incluya en el costo de operación.

Se contemplan dos aspectos, el referido a la Mano de Obra (de 1,5 a 2 operarios por turno y cuatro equipos de tareas, por razones de organización del trabajo) y el que corresponde al mantenimiento y limpieza química *CIP* (*Clean-In-Place*) de la planta<sup>18</sup>.

Mano de Obra (Tabla 7):

Salario líquido mensual (\$):	1 400
Salario bruto mensual (\$):	1 687
Contribuciones patronales (\$):	388
Costo salarial total (por persona en \$):	2 075
Costo salarial total redondeado (por persona en \$):	2 100
Personal:	8
Costo salarial total mensual (\$):	16 800
Costo salarial total anual (\$):	218 400
Mantenimiento & CIP planta (anual en US\$):	500 000

18. Los sistemas de limpieza in situ están diseñados para el lavado automático con reducido desmontaje de componentes. Aseguran un alto grado de turbulencia de los fluidos de limpieza sobre todas las superficies con incrustaciones y depósitos. Se basan en el empleo de válvulas de doble asiento y en la integración de procesos, permitiendo limpiar una sección de la planta mientras otras continúan en servicio. Los sistemas modernos disminuyen los tiempos muertos y economizan productos químicos, permitiendo el reciclado de las soluciones de limpieza. Pueden operar manualmente o en forma automática, conforme a los protocolos de validación completa del proceso *CIP*, de acuerdo con las características de la instalación y con el nivel de automatización (centralizada o distribuida).



**Impuestos (Tabla 8):**

Alicuota del impuesto a los débitos y créditos:	1,20%
Alicuota del impuesto a las ganancias:	35,00%
Alicuota del IVA:	21,00%
Incidencia del IVA sobre el precio final (%):	17,36%
Alicuota del impuesto a los ingresos brutos sobre los créditos:	1,00%

**FLUJO DE FONDOS DEL PROYECTO**

Se ha encarado el análisis económico-financiero-contable, sobre la base de una vida útil de las instalaciones de 20 años, en dos situaciones diferentes; recurriendo a provisiones de bienes y servicios de origen europeo o bien del Mercosur. Con propósitos de ilustración, se incluyen las columnas primera anteúltima y última del flujo de fondos del proyecto para una planta de concentración y combustión de vinazas (montos en pesos, año 2007), correspondientes a la segunda situación (bienes y servicios del Mercosur). Ver Tabla 9.

**Tabla 9 – Flujo de fondos del proyecto: planta de concentración y combustión de vinazas**

Años	...	20	Total
Ingresos anuales por:	...		
Ventas de vinaza concentrada (equivalencia c/ fueloil):	...	7 825 000	156 500 000
Ventas de K Cl a pcia Bs. As. (neta de flete):	...	1 792 500	34 505 625
Ventas de K Cl a Sao Paulo (neta de flete):	...	3 666 600	64 150 950
Total ventas:	...	13 284 100	255 156 575
Crédito fiscal por IVA:	...		
	...		
Ingreso total anual:	...	13 284 100	255 156 575

<b>Años</b>	<b>...</b>	<b>20</b>	<b>Total</b>
Egresos anuales por:	...		
Inversión inicial:	...		
Mano de obra:	...	-956 527	-11 765 168
Mantenimiento y limpieza de la planta:	...	-1 600 000	-32 000 000
Impuesto a los débitos y créditos bancarios:	...	-159 409	-3 061 879
Impuesto a los ingresos brutos sobre los créditos:	...	-132 841	-2 551 566
	...		
Egresos totales anuales:	...	-2 848 777	-65 378 613
	...		
Ingresos netos:	...	10 435 323	189 777 962
	...		
Impuesto a las ganancias (35%):	...	3 372 363	66 422 287
	...		
Resultado neto:	...	7 062 960	123 355 675
Resultado acumulado:	...	139 355 675	
% sobre inversión total:	¼	870,97%	

SÍNTESIS DEL ANÁLISIS ECONÓMICO-FINANCIERO-CONTABLE  
PARA DOS ALTERNATIVAS

Se presentan sintéticamente tabulados los resultados del análisis, para las dos situaciones previamente consignadas; provisiones de bienes y servicios importados o bien del Mercosur (Tabla 10):

Tabla 10 – Síntesis del análisis económico-financiero-contable para dos alternativas

Datos generales del proyecto	Equipos importados	Equipos Mercosur
Costo de la planta fob:	US\$ 6 555 340	US\$ 3 277 670
Flete y seguro:	US\$ 232 168	US\$ 116 084
Estructura; montaje; <i>piping</i> , obras civiles e inst.:	US\$ 5 712 492	US\$ 2 856 246
Inversión total:	US\$ 12 500 000	US\$ 6 250 000
Ídem en pesos:	\$ 38 500 000	\$ 19 250 000
Inversión referida a 5 plantas de 100 m <sup>3</sup> día <sup>-1</sup> :	US\$ 62 500 000	US\$ 31 250 000
Ídem en pesos:	\$ 192 500 000	\$ 96 250 000
Excedente anual equivalente de fueloil (Tuc.):	25 000 toneladas	25 000 toneladas
Producción anual de cloruro de potasio (Tuc.):	46 000 toneladas	46 000 toneladas
Período de repago:	7 años	4 años
Tasa Interna de retorno:	13,56%	37,48%

CERTIFICADOS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES (CER'S)  
O BONOS DE CARBONO

MECANISMO DE CERTIFICACIÓN

Es una de las tres alternativas propuestas en el Protocolo de Kyoto para la reducción de emisiones causantes del calentamiento global o efecto invernadero (gases de efecto invernadero o GEI). El sistema ofrece incentivos económicos para que empresas privadas contribuyan a la mejora de la calidad ambiental y se consiga regular la contaminación generada por sus

procesos productivos, considerando el derecho a contaminar como un bien canjeable, con un precio establecido en el mercado. La transacción de los bonos de carbono —un bono de carbono representa el derecho a contaminar emitiendo una tonelada de dióxido de carbono— permite mitigar la generación de gases contaminantes, beneficiando a las empresas que no contaminan o disminuyen la contaminación y haciendo pagar a las que contaminan más de lo permitido. El mercado de demanda de créditos de carbono, constituye una herramienta para financiar proyectos<sup>19</sup>.

#### OPERATORIA INTERNACIONALMENTE ACORDADA

El mecanismo de desarrollo limpio o MDL (*Clean Development Mechanism* o *CDM*), implica servicios de identificación; mejoras de ingeniería; registro; financiamiento y comercialización de proyectos orientados a promover el desarrollo de modo sustentable. Debe disponerse de un documento de diseño del proyecto o *Project Design Document (PDD)*, que consigne la información básica; los aspectos metodológicos y la justificación de la afirmación de reducción de emisiones de GEI, más un plan de monitoreo anual. El *PDD* debe ser validado por una entidad operacional designada o *Designated Operational Entity (DOE)* por las Naciones Unidas. La *DOE* debe confirmar la correcta aplicación de la metodología y certificar que la propuesta reduce efectivamente la emisión de GEI.

La *DOE* realizará auditorias anuales en las que además ha de determinar la cantidad de créditos de carbono producidos. Previo al registro en la Oficina de las Naciones Unidas, el proyecto debe contar con la aprobación de la autoridad nacional designada o *Designated National Authority (DNA)*, que es la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Renovables, la que debe confirmar que el proyecto contribuye al desarrollo sustentable. Se remiten luego las actuaciones al Comité Ejecutivo o *Executive Board (EB)* para su registro. Una vez registrado el proyecto, comienza a generar Certificados de

---

19. La reducción de emisiones de GEI se mide en toneladas de CO<sub>2</sub> equivalente, y se traduce en Certificados de Emisiones Reducidas o *Certified Emission Reductions (CER)*. Un CER equivale a una tonelada de CO<sub>2</sub> que se deja de emitir a la atmósfera, y puede ser vendido en el mercado de carbono a países industrializados, de acuerdo a la nomenclatura del Protocolo de Kyoto. Los tipos de proyecto que pueden aplicar a una certificación son, por ejemplo, generación de energía renovable, mejoramiento de eficiencia energética de procesos, forestación, limpieza de lagos y ríos, etc. En un esfuerzo por reducir las emisiones causantes del cambio climático, los principales países industrializados —menos Estados Unidos y Australia— han establecido un acuerdo que fija metas cuantificadas de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) para el 2012. Se están financiando proyectos de captura o abatimiento de estos gases en países en vías de desarrollo, acreditando tales disminuciones, las que se consideran como si hubiesen sido hechas en los países compradores o tomadores de bonos.

Reducción de Emisiones (CER) y anualmente, contra el informe de verificación de la *DOE*, el *EB* acredita en la cuenta correspondiente, los créditos de carbono reconocidos.

#### EJEMPLO ILUSTRATIVO

Los certificados de emisiones reducidas o bonos de carbono se cotizan a aproximadamente US\$ 6,00 a 8,00 por cada tonelada de CO<sub>2</sub>. La planta de concentración de una destilería de 100 m<sup>3</sup> día<sup>-1</sup>, produce 10 t hora<sup>-1</sup> de vinaza de 60 °Bx, equivalente a 240 toneladas día<sup>-1</sup> de vinaza de 60 °Bx. Como el calor de combustión de esta vinaza es  $\cong (1/6) \text{ Hi fueloil}^{20}$ , las 240 toneladas día<sup>-1</sup> de vinaza de 60 °Bx  $\equiv$  40 toneladas día<sup>-1</sup> de fueloil con un  $\text{Hi fueloil} \cong 10\,000 \text{ kcal kg}^{-1}$ .

Los cálculos se han hecho considerando que el referido módulo productivo, opera durante 250 días al año, lo que hace una disponibilidad de 10 000 toneladas de fueloil año<sup>-1</sup>. Como 1 tonelada de fueloil  $\rightarrow$  3,3 toneladas de CO<sub>2</sub>, resultan 33.000 t de CO<sub>2</sub> año<sup>-1</sup> o 33 000 CER's, que a razón de US\$ 7,00, importan 231.000 (doscientos treinta y un mil dólares estadounidenses).

#### BIBLIOGRAFÍA

CÁRDENAS, G. J.; YOCCA, E. J.; ARADLE, L. E. Incrustaciones producidas al evaporar vinazas de melazas de caña de azúcar en diferentes condiciones de trabajo. *Rev. Ind. y Agríc. de Tuc. EEAOC*, v. 62, n. 1, p. 23-40, 1985.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. DELFÍN, A. Composición y distribución de las incrustaciones producidas al evaporar vinazas de melazas de caña de azúcar. *Revista Ind. y Agríc. de Tucumán. EEAOC*, v. 63, n. 2, p. 45-59, 1986.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. DÍAZ LOZANO, J. C. Determinación del calor de combustión en vinazas: balance energético del proceso global de evaporación-incineración. *Rev. Ind. y Agríc. de Tuc. EEAOC*, v. 63, n. 1, p. 79-99, 1986.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. Variación del aumento ebulloscópico con la presión en vinazas de distintos orígenes y concentraciones. *Revista Ind. y Agríc. de Tuc. EEAOC*, v. 62, n. 1, p. 41-59, 1985.

---

20. En las páginas 3 y 9, se consigna que  $\text{Hi vinaza } 60^\circ\text{Bx} \cong 1\,650 \text{ kcal kg}^{-1}$ .

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. RUIZ, R. M. Influencia de la variaciones de concentración y temperatura en la viscosidad de vinazas de melazas de caña de azúcar. *Revista Ind. y Agríc. de Tuc. EEAOC*, v. 62, n. 2, p. 21-37, 1985.

CHAKRABARTY, R. N. *Potash Recovery: a method of disposal of distillery wastes and saving exchange; ethyl alcohol production techniques*. New York: Pearl River, Noyas Development Corporation, 1964. p. 93 - 97.

FERNÁNDEZ, F. R. *Evaluación económica del proyecto de inversión correspondiente a una planta de concentración y combustión de vinaza de melaza de caña de azúcar*. Provincia de Tucumán, Argentina: Ministerio de Economía de la Pcia. de Tucumán, 2007.

FORTUNA, A. M. *Lecciones de economía*. Provincia de Tucumán, Argentina: Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, UNT S. M de Tuc., 2001.

GBA CALDEIRARIA E MONTAGENS INDUSTRIAIS. *Website*. Disponible en: <[www.gbacaldeiraria.com.br](http://www.gbacaldeiraria.com.br)>.

GEA-WIEGAND GMBH. *Website*. Disponible en: <[www.gea-wiegand.com](http://www.gea-wiegand.com)>.

HINKEL; JUNGHANS. *Evaporation Technology*. Werbeagentur, KA, Deutschland: [s.n.], 2007. 23 p.

GNECCO MANCHENO, J. *Sistema de concentración de vinaza*. Palmira, Colombia: Sucromiles S. A., 2005. 10 p.

KUJALA, P. Distillery fuel saving by efficient malasses processing and stillage utilization. *Sugar y Azúcar*, v. 74, n. 10, p. 13 – 17, 1979.

\_\_\_\_\_ et al. Alcohol from malasses as possible fuel and the economies of the distillery efficient treatment. *Sugar y Azúcar*, v. 71, n. 3, p. 28–39, 1976.

MARTINI, A.; IAQUANIELLO, G. Il recupero du soli potassici del residuo salino prodotto della combustione della borlande di melassa. *L'Industria Saccarifera Italiana*, v. 77, n. 4, p. 112 – 114, 1984.

PATIL, A. R.; JADHAV, J. Steam economy in distillery waste disposal involving spent wash concentration through an integrated heat cycle. In: XVII CONGRESS OF THE ISSCT, 1935 – 1949, Manila, 1980. *Proceeding...* Manila: ISSCT, 1980.

PRAJ INDUSTRIES LTD. *Website*. Disponible en: <<http://www.praj.net/>>.

PRIMODAN FOOD MACHINERY A/S. *Website*. Disponible en: <<http://www.primodan.dk/>>.

SAACKE GMBH & CO. *Website*. Disponible en: <[info@saacke.de](mailto:info@saacke.de)>.

SCHOPF, N.; ERBINO, P. *Combustion Technology for LCV Fuels like Vinasse in the Sugar Industry employing the Saacke Swirl Burner SSBS-LCG*. Bremen, Deutschland: Saacke GmbH & Co. KG, 2006. 10 p.

SPRUGTENBURG, G. P. Vinasse Pollution Elimination and Energy Recovery. *Int. Sugar Journal*, v. 84, n. 999, p. 73–74, 1982.

YOCCA, E. J.; ARALDE, L. E.; CÁRDENAS, G. J. Variación del calor específico de vinazas de melazas de caña, con la concentración. *Revista Industrial y Agrícola de Tucumán, EEAOC*, v. 63, n. 1, p. 63-78, 1986.

## NOTA SOBRE OS AUTORES

### CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA – 1º LUGAR

El equipo responsable por el trabajo ganador está formado por los alumnos Emilia María Gaona Ugarte (17 años) y Adan David Morel Fernández (17 años), estudiantes del 3.º año del Colegio Nacional Asunción Escalada, localizado en Asunción/Paraguay.

María Margarita Romero de Monges (*profesora-orientadora del trabajo*), 49 años, paraguaya, bioquímica, egresada de la Facultad de Ciencias Químicas (UNA). Ejerce la docencia como profesora guía en el Colegio Nacional E.M.D. Asunción Escalada, en las áreas de Educación Ambiental, Química, Ciencias de la Naturaleza, Biología y Desarrollo Sociolaboral y Comunitario en el Nivel Medio.

### CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO – 1º LUGAR

Felipe Nunes Linhares (*autor do trabalho*), 21 anos, brasileiro, aluno do sétimo período do curso de Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Desde 2006, é bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), na área de desenvolvimento e avaliação de propriedades físico-mecânicas de composições elastoméricas, autor de três trabalhos apresentados em reuniões científicas.

Cristina Russi Guimarães Furtado (*Professora-orientadora do trabalho*), 43 anos, brasileira, Engenheira Química (UFRJ, 1988) com mestrado (1991) e doutorado (1996) em Ciência e Tecnologia de Polímeros (UFRJ). Desde 1998, é Professora Adjunta do Departamento de Processos Químicos do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), onde atua no Curso de Graduação em Engenharia Química e nos Cursos de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química e de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente. Tem experiência na área de desenvolvimento de formulações poliméricas, avaliação de propriedades físico-mecânicas e reológicas de polímeros, com vários artigos publicados no Brasil e no exterior. Atualmente é diretora do Departamento de Cooperação Internacional da UERJ.



### CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR – 1º LUGAR

André Luiz Ferreira dos Santos, 25 anos, brasileiro, graduou-se pela Universidade de Brasília (UnB), obtendo os diplomas de bacharel e licenciado em Química. É membro do Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília (LMC-UnB) desde 2004, instituição onde posteriormente obteve o grau de mestre em Química (2007) e atualmente desenvolve pesquisa de doutorado. Possui experiência na área de energias renováveis e oleoquímica, com ênfase em combustíveis alternativos derivados de biomassa.

### CATEGORIA INTEGRAÇÃO – 1º LUGAR

Claudia Etchebere Arenas, 49 años, uruguaya. Dra. en Química, Universidad de la República de Uruguay, PEDECIBA. Profesora-investigadora de la Cátedra de Microbiología de la Facultad de Ciencias y la Facultad de Química de la Universidad de la República, Uruguay. Tesis de doctorado en el área de Microbiología de Sistemas de tratamiento de efluentes. Directora de varios proyectos financiados por CSIC y DINACYT de Uruguay, integración de red CYTED en gestión sostenible del agua. Participación en proyectos en colaboración con Argentina y Brasil. Actualmente la línea de investigación se basa en la producción de energía a partir de residuos.

Bruna Soares Fernandes, 29 anos, brasileira, engenheira química (Universidade Federal de São Carlos). Mestra e doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento (Escola de Engenharia de São Carlos-USP). Engenheira de Processos e Desenvolvimento de Tecnologia na Dedini S/A. Indústrias de Base Piracicaba, Brasil. Áreas de Atuação: Tratamento Biológico de Efluentes, Gases e Resíduos Sólidos.

Elena Victoria Castelló Antonaz, 35 años, uruguaya. Ingeniera Química de la Universidad de la República, Uruguay. Tesis de maestría en el área de Remoción Biológica de Nitrógeno por Métodos no Convencionales. Actualmente realiza su doctorado en el tema de Producción de Biohidrógeno. Es investigadora del Departamento de Ingeniería de Reactores de la Facultad de Ingeniería en el área de Tecnologías para el Tratamiento Biológico de Residuos.

Eugenio Foresti, 63 anos, brasileiro, graduado em Engenharia Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Obteve os títulos de mestre e doutor em Engenharia Hidráulica e

Saneamento pela USP. Em 1987, tornou-se professor livre-docente pela EESC-USP, onde é professor titular desde 1991. Tem experiência na Área de Engenharia Sanitária, com ênfase em Processos Biológicos de Águas de Residuárias, atuando principalmente nos seguintes temas: processos anaeróbios, remoção de sulfato e de nutrientes (nitrogênio e fósforo) de águas residuárias, tratamento biológico de compostos orgânicos persistentes e de substâncias tóxicas.

Guilherme Peixoto, 26 anos, brasileiro, graduado em Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de Piracicaba (EEP). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente desenvolve seu doutoramento na linha de pesquisa de produção de biohidrogênio a partir de águas residuárias no Laboratório de Processos Biológicos (EESC – USP).

Liliana Margarita Borzacconi Vidal, 52 años, uruguaya, dra. en Ingeniería Química de la Universidad de la República, Uruguay. Profesora titular del Departamento de Ingeniería de Reactores de la Facultad de Ingeniería. Directora del grupo de investigación en Tecnologías para el Tratamiento Biológico de Residuos de la Facultad de Ingeniería, con especial enfoque en la obtención de energía. Ha sido directora de numerosos proyectos de investigación así como también responsable del desarrollo a escala real de varios emprendimientos. Es miembro de la Academia Nacional de Ingeniería del Uruguay.

Marcelo Zaiat, 41 anos, brasileiro, graduado e mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), doutor em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP) e Livre-Docente em Tratamento de Águas Residuárias pela USP. Atualmente é professor associado da EESC-USP e desenvolve pesquisas na área de Tratamento de Águas Residuárias, atuando principalmente nos seguintes temas: tratamento anaeróbio de águas residuárias, biorreatores anaeróbios e produção biológica de hidrogênio a partir de águas residuárias.

Maria Bernadete Amancio Varesche Silva, 48 anos, brasileira, graduada em Ciências Biológicas (Unesp/Botucatu), prof<sup>a</sup>. dra. do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. Áreas de Pesquisa: (1) Microbiologia de processos anaeróbios de tratamento de águas residuárias; (2) Aplicação

de Métodos de Biologia molecular para identificação de bactérias anaeróbias e arqueias metanogênicas; (3) Biofilmes anaeróbios; (4) Tratamento de surfactante em condições anaeróbias; e (5) Bioprodução de hidrogênio por processos fermentativos e fototróficos anoxigênicos.

Nora Katia Saavedra del Aguila, 37 anos, peruana, bióloga pela Universidad Nacional Agrária La Molina (Unalm) de Peru, mestra e doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP). Atualmente cursa pós-doutorado no Departamento de Hidráulica e Saneamento na EESC-USP, com tema intitulado: Avaliação da diversidade microbiana e identificação de bactérias produtoras de hidrogênio de reatores anaeróbios, por meio de pesquisa realizada no Laboratório de Processos Biológicos (LPB-EESC).

#### CATEGORIA INICIAÇÃO CIENTÍFICA – MENÇÃO HONROSA

El equipo responsable por el trabajo nominado a mención especial está formado por los alumnos Alan Fernando Morán (18 años) y Mathias Demian Efron (18 años), estudiantes de la Escuela Técnica n.º 3 María Sánchez de Thompsom, localizada en Buenos Aires/Argentina.

Miguel Alejandro Rodríguez (*profesor-orientador del trabajo*), 39 años, argentino, técnico en computación, asesor en el Club de Ciencias Cóndor (matricula nacional n.º 101), egresado de la Escuela Técnica n.º 3 María Sánchez de Thompsom, ejerce la docencia en la E.T. n.º 2 y n.º 3, donde enseña laboratorio del ciclo básico, técnicas digitales y elementos de computación.

#### CATEGORIA JOVEM UNIVERSITÁRIO – MENÇÃO HONROSA

Matheus Bayer Gonçalves (*autor do trabalho*), 25 anos, brasileiro, engenheiro agrônomo. Formado pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz em agosto de 2008. Ex-estagiário do Departamento de Ciências Exatas, vinculado ao setor de agrometeorologia. Trabalha atualmente na Biossola Agricultura e Ambiente, onde desenvolve a atividade de auxiliar de projetos.

Paulo Cesar Sentelhas (*professor-orientador do trabalho*), 44 anos, brasileiro, engenheiro agrônomo (Unipin), mestre em Agrometeorologia (ESALQ/USP), Doutor em Irrigação e Drenagem (Esalq/USP) e livre-docente em Agrometeorologia (Esalq/USP). Atualmente é professor

Associado da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, e Bolsista de Produtividade do CNPq, desde 2005. Foi presidente da Sociedade Brasileira de Agrometeorologia e da Federação Latino-americana de Agrometeorologia (2005-2007) e atualmente é membro do Grupo de Agrometeorologia para a América do Sul, da Organização Mundial de Meteorologia.

#### CATEGORIA JOVEM PESQUISADOR – MENÇÃO HONROSA

Daniel Ibraim Pires Atala, 34 anos, brasileiro, engenheiro de alimentos (FURG – Brasil), mestre em Engenharia de Alimentos (Unicamp – Brasil), doutor em Engenharia de Alimentos (Unicamp – Brasil) e pós-doutor em Engenharia Química (Unicamp – Brasil). Atualmente é Pesquisador do Centro de Tecnologia Canavieira (CTC) e professor Universitário. Tem experiência em Processos Fermentativos, atuando principalmente nos seguintes temas: Fermentação Alcoólica; Modelagem e Simulação de bioprocessos; Monitoramento de Processos Fermentativos; Biorrefinarias; e Microbiologia da Fermentação. Possui diversos trabalhos publicados em revistas indexadas entre outros.

#### CATEGORIA INTEGRAÇÃO – MENÇÃO HONROSA

Jorge Gustavo Horacio Perera, 69 años, argentino; Carrera Docente iniciada en 1960, actualmente profesor consultor; ingeniero agrónomo; ingeniero mecánico; ingeniero laboral; magíster en Informática y doctor en Ingeniería. Ex investigador del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de la Argentina. Autor del libro *Geometría Fractal* (dos ediciones); de la tesis Aplicación Informática de la Teoría de Control Óptimo al Manejo Integrado de Plagas y de la tesis Gestión del Conocimiento en la Generación de Modelos Ambientales; de prólogos y capítulos de libros; de numerosos artículos científico-tecnológicos; de series didácticas; de proyectos de Ingeniería; y otros.

Dirk Ijtzen Werff, 39 años, holandés residente en Chile; ingeniero metalúrgico de la Universidad Tecnológica de Delft (Holanda). Ha estado dedicado como ingeniero de proceso en plantas de ácido sulfúrico desde el inicio de su carrera, involucrándose con la operación y el diseño de las plantas y sus sistemas de recuperación de energía. Autor de varios artículos. Dueño de empresa en el mismo rubro.

Rafael María Gutiérrez Salamanca, 48 años, colombiano, físico de la Universidad Nacional de Colombia, M. Sc. de la Universidad de Montreal, Canadá, Ph. D. en ciencia aplicada de la Universidad de Nueva York, Estados Unidos, y experiencia posdoctoral de dos años en Francia y Suiza. Actualmente y desde el año 2000, investigador asociado del Centro de Investigaciones de la Universidad Antonio Nariño, Bogotá, Colombia. Director del grupo de investigación “Sistemas Complejos” clasificado en categoría A por el Instituto Colombiano para el Fomento de la Ciencia y la Tecnología Francisco José de Caldas, Colciencias. El interés del grupo es desarrollar y utilizar métodos de dinámica no lineal, la física estadística y la teoría de la información para analizar series de datos y construir modelos con el propósito de entender y controlar aspectos de sistemas complejos con aplicaciones en problemáticas naturales, sociales y humanas.

## NOTA SOBRE OS MEMBROS DA COMISSÃO DE AVALIAÇÃO

Professor Ary Mergulhão Filho, UNESCO/Brasil,  
Presidente da Comissão de Avaliação

Brasileiro com mestrado em Ciências pelo Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA). Atuou como empresário e consultor de empresas. Orientou mais de sessenta trabalhos acadêmicos de graduação em 19 anos como professor universitário. Na esfera pública, atuou no Conselho de Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e no Ministério da Ciência e Tecnologia na formulação e implantação de políticas para o setor. Atualmente é Oficial de Ciência e Tecnologia da UNESCO no Brasil.

Professora Denise Gorfinkiel, UNESCO/Uruguai-ORCYT

Licenciada en Relaciones Internacionales de Florida International University, U.S.A. Maestría en Economía Internacional opción Economía Ambiental (UdelR). Docente e investigadora en la Facultad de Ciencias Sociales de la UdelAR en temas de economía ambiental y de política internacional. Integra el Comité Académico de la Maestría en Manejo Costero Integrado, con apoyo de la Universidad de Dalhousie (Canadá). Ha coordinado y trabajado en proyectos de valoración económica de la zona costera y tiene distintas publicaciones en libros y revistas sobre temas de medio ambiente y economía así como en valoración económica y manejo costero integrado. Trabaja actualmente en la Oficial Nacional de Programa de UNESCO – Montevideo, Oficina Regional de Ciencia para América Latina y el Caribe y Representación de la UNESCO ante el MERCOSUR.

Professor Miguel Angel Laborde,  
Representante da RECyT/Argentina

Argentino con doctorado en Ciencias Químicas por la Universidad Nacional de la Plata de Argentina. Ya ocupó cargos docentes en la Universidad del País Vasco de España, la Universidad Nacional de Colombia

y la Universidad Central de las Villas de Cuba. Actualmente es el investigador principal del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y profesor titular regular de dedicación exclusiva de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires (FIUBA). Ya orientó nueve tesis de grado y seis tesis doctorales, además de haber publicados diversos trabajos y libros. Recibió distinciones del Premio Interciencia – Hydroquebec 2005, en el rubro energía, y del Concurso Embajadores del Hidrogeno – Feria de Hannover/Alemania 2005.

Professor Antônio Gouveia de Souza,  
Representante da RECyT/Brasil

Brasileiro com doutorado em Ciências Químicas pela Universidade de Campinas (Unicamp/Brasil). Atualmente é professor associado da Universidade Federal da Paraíba, atuando no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) nas áreas de combustíveis, biocombustíveis, catálise, análise térmica e cinética química. Orientou mais de setenta mestrados e doutorandos e publicou mais de duzentos artigos.

Professor Joel Camargo Rubim, Representante da RECyT/Brasil

Doutorado em Química pela USP, com pós-doutorado na Universidade de Düsseldorf (Alemanha) como bolsista da Fundação Alexander von Humboldt. Foi professor do Instituto de Química da USP (1983-1998), onde obteve o título de professor livre docente (1993). Desde 1998 é Professor do Instituto de Química da Universidade de Brasília, onde coordena o Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC). É Pesquisador 1B do CNPq.

Professor José Dantas Neto, Representante da RECyT/Brasil

Brasileiro, engenheiro agrônomo com doutorado em Agronomia, área irrigação e drenagem, pela Unesp (Botucatu). Professor associado II da UFCG, Pesquisador 1D do CNPq. Tem experiência na área de engenharia agrícola, com ênfase em irrigação e drenagem, atuando principalmente nos seguintes temas: gestão dos recursos hídricos, sistemas de irrigação, manejo de irrigação, cana-de-açúcar, mamona, pinhão-manso, algodão e fruticultura irrigada. Mais de trinta orientações na área, entre mestrado e doutorado, além de artigos publicados em revistas especializadas. Membro do Colegiado dos Programas de Pós-Graduação em Recursos Naturais e Engenharia Agrícola da UFCG, Membro do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Estado da Paraíba.

Professor Carlos Federico Büttner Limprich,  
Representante da RECyT/Paraguay

Paraguay, con una maestría en Ciencias de la Ingeniería, mención Química por la Universidad de Chile. Cargo actual desde el 15/08/2008 vice ministro de Minas y Energías del MOPyC, ex presidente y fundador de la Cámara Paraguaya de Biodiesel (Biocap) (2005-2008), principal accionista de Bionergía SAECA, fabrica de biodiesel de 4.000 m<sup>3</sup>/año (2005 a la fecha), ex consejero titular de la Agencia Nacional de Evaluación y Acreditación de la Educación Superior (Aneaes), representante de los gremios profesionales (2004-2007); ex profesor investigador en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Asunción (1992-2000). Posee varios artículos publicados y más de cien conferencias nacionales e internacionales dictadas.

Professor Jorge Martínez Garreiro,  
Representante da RECyT/Uruguay

Uruguay, con maestría en Ingeniería Química de la Universidad de la República (Udelar) y título de ingeniero químico de la misma universidad. Fue integrante del Consejo de la Facultad de Ingeniería. Actualmente es director del Instituto de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería (Udelar) y profesor agregado del mismo instituto. Trabaja actualmente en procesos de transferencia de calor y masa, así como en el desarrollo de biocombustibles. Tiene más de treinta artículos publicados y ha dictado conferencias en varios países.