

Proyectos del Fondo Sectorial de Energía y sus resultados

Convocatoria 2009

Resúmenes de los Proyectos presentados en las charlas realizadas por el Ministerio de Industria, Energía y Minería en setiembre y octubre de 2014.

Prólogo

El Ministerio de Industria, Energía y Minería es responsable de diseñar e instrumentar las políticas del Gobierno referidas a los sectores industrial, energético, minero, telecomunicaciones, micro, pequeñas y medianas empresas, destinadas a la transformación y el fortalecimiento del aparato productivo nacional, de su matriz energética y del sistema de comunicaciones, para el desarrollo sustentable con justicia social, en el marco de la integración regional y la inserción en un mundo globalizado. El Fondo Sectorial de Energía (FSE) se creó por resolución del Directorio de ANII de fecha 1° de octubre de 2008, para la promoción de las actividades de investigación, desarrollo e innovación en el Área de Energía, a través de la financiación de Proyectos de I+D+i.

El Ministerio de Industria, Energía y Minería, a través de la Dirección Nacional de Energía, impulsa el FSE como instrumento para promover capacidades de investigación, desarrollo e innovación en las temáticas energéticas en nuestro país, a través de la financiación de proyectos de I+D+I.

Entre los meses de setiembre y octubre de 2014 se realizaron cuatro jornadas de difusión de los proyectos del FSE correspondientes a la convocatoria 2009, abarcando áreas prioritarias como biocombustibles, nuevas fuentes de energía, valorización de residuos, energía eólica, solar, hidráulica, estudios de prospectiva, desarrollo de herramientas, I+D de tecnologías eficientes, entre otros. El propósito de éstas fue difundir y generar conocimiento a nivel público y privado de los proyectos financiados, sus objetivos y logros alcanzados, permitiendo:

- i. Realizar un fluido intercambio de información, experiencias, propuestas e inquietudes entre los expertos que se encuentren trabajando en la temática y el público;
- ii. identificar la calidad y las vías de acceso a la información existente, así como reconocer la información faltante; y
- iii. definir nuevas posibles líneas de investigación a partir de lo ya realizado, identificando grupos y áreas de trabajo.

Este documento reúne los proyectos correspondientes a la convocatoria 2009, los cuales han sido incluidos respetando los contenidos presentados por sus autores. El MIEM no asume ningún tipo de responsabilidad por los datos vertidos en los proyectos, siendo su única finalidad la de difundirlos.

Índice

Biocombustibles	7
<i>Producción de bioetanol combustible a partir de jugo de sorgo dulce.....</i>	<i>9</i>
<i>Contribuir con el proceso de producción de biocombustibles de segunda generación, mediante la producción de enzimas lacasas que facilitan el acceso al material fermentable</i>	<i>12</i>
<i>Valorización de subproductos forestales para la producción de Bioetanol y otras aplicaciones</i>	<i>15</i>
<i>Aplicación de la ingeniería metabólica para optimizar la producción de polihidroxicanoatos por Herbaspirillum seropedicae a partir de hemicelulosa residual.....</i>	<i>18</i>
<i>Uso de líquidos iónicos en biorefinerías.....</i>	<i>21</i>
<i>Estudio de los factores determinantes de la estabilidad oxidativa del biodiesel y diseño de métodos integrales para su adecuada estabilización.....</i>	<i>24</i>
<i>Obtención de nuevas enzimas para la producción de biodiesel y bioetanol mediante técnicas metagenómicas.....</i>	<i>26</i>
Valorización de Residuos y Nuevas Fuentes de Energía	29
<i>Producción de electricidad a partir de aguas residuales industriales utilizando celdas de combustible a bio-hidrógeno y celdas de combustible microbianas</i>	<i>31</i>
<i>Potencial de producción de biogás y optimización energética de reactores anaerobios</i>	<i>34</i>
<i>Diseño de un sistema on-line de producción electrolítica de hidrógeno y almacenamiento como hidruros metálicos para su uso en celdas de combustible</i>	<i>36</i>
<i>Desarrollo de Celdas Combustibles de Óxido Sólido (SOFC) con tecnología nacional. Parte I: Diseño y evaluación de nuevos Cátodos y pares Cátodo-Electrolito para SOFCs.....</i>	<i>39</i>
<i>Posibilidades del uso de la ceniza de bagazo de caña, como adición al cemento Pórtland</i>	<i>42</i>
Estudios Prospectiva, Estudios Disponibilidad y Viabilidad de Uso del Carbón, Desarrollo de Herramientas, I+D Tecnologías.....	43
<i>Mejoras a la plataforma de Simulación de Sistemas de Energía Eléctrica – SimSEE.....</i>	<i>45</i>
<i>Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía</i>	<i>48</i>
<i>Métodos ópticos para el estudio de emisiones gaseosas generadas en la operación de centrales térmicas.....</i>	<i>50</i>
<i>Prospección del subsuelo basada en métodos geofísicos en sectores continentales de potencial existencia de hidrocarburos</i>	<i>52</i>
<i>Exploración de Hidrocarburos en las Cuencas del Offshore de Uruguay: Investigación y Evaluación Técnica y Económica de Recursos de Hidrocarburos Convencionales y No Convencionales</i>	<i>56</i>

Energía Hidráulica, Energía Solar y Energía Eólica	59
<i>Generación hidroeléctrica en pequeña escala.....</i>	<i>61</i>
<i>Mejoras en la simulación de aportes a las represas hidroeléctricas para su incorporación a modelos de planificación energética</i>	<i>64</i>
<i>Desarrollo de tecnologías para celdas solares fotovoltaicas basadas en nanomateriales</i>	<i>67</i>
<i>URU-WAVE Evaluación de la utilización de la energía de las olas en Uruguay.....</i>	<i>70</i>
<i>Estudios dinámicos del sistema eléctrico uruguayo con creciente penetración de energía eólica y generación renovable</i>	<i>73</i>

Biocombustibles

Producción de bioetanol combustible a partir de jugo de sorgo dulce

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 37

El desarrollo de la producción de bioetanol combustible requiere: disponibilidad de materias primas de bajo costo, no competidoras con alimentos, integración con otros sistemas productivos, uso flexible de procesos y de materias primas y bajo consumo energético. El sorgo dulce, cultivo no tradicional, tiene gran potencial para la producción de bioetanol, debido a sus altos rendimientos agrícolas, adaptabilidad, tolerancia a la sequía, bajos requerimientos nutricionales. Es una buena opción para pequeños y medianos productores, y puede ser procesado en un ingenio que utilice caña de azúcar. De la extracción de su jugo, rico en azúcares solubles, queda un residuo celulósico (bagazo) y granos que pueden ser aprovechados como combustible o ración animal, equilibrando la producción de energía y alimentos. Los azúcares son fermentados a etanol con una levadura, el cual es posteriormente separado por destilación y deshidratación. El bagazo se puede quemar para producir vapor para satisfacer la demanda de energía del proceso. El excedente de energía se puede ser comercializar en forma de electricidad.

Una desventaja del sorgo dulce y otras plantas ricas en azúcares solubles es que sólo están disponibles estacionalmente y se deterioran rápidamente, razón por la cual la conversión de azúcares a etanol debe ser iniciada poco después de la cosecha. Si no se manejan correctamente, los jugos pueden perder contenido de azúcar ya que se fermentan naturalmente a ácidos orgánicos por la acción de microorganismos que están en la materia prima y por lo tanto el rendimiento de etanol se verá reducido y la fermentación será incompleta debido a la inhibición que pueden generar los ácidos. A pesar de estas limitaciones, el sorgo dulce sigue siendo atractivo debido a sus buenas características de crecimiento y alto contenido de azúcar fermentable. Para solucionar el problema del deterioro, el jugo puede ser concentrado en forma de jarabe y de esa manera se puede almacenar para ser utilizado en un período fuera del tiempo de cosecha. Lamentablemente existe muy poca experiencia industrial, tanto nacional como internacional sobre su uso para la obtención de etanol.

En este proyecto se estudió la producción de bioetanol a partir de jugo de sorgo dulce concentrado preparado por ALUR-Bella Unión, atendiendo a dos factores claves: máxima conversión en etanol y mínimo uso de energía. La utilización de sorgo dulce en ALUR-Bella Unión permitirá extender el período de zafra con los consiguientes beneficios económicos y sociales. Se estudiaron los varios aspectos tecnológicos de su transformación en etanol.

Se realizó la caracterización química de jugo de sorgo dulce concentrado, y se cuantificaron posibles nutrientes e inhibidores del bioproceso de transformación a etanol (fermentación). Se encontró que tenía una composición más compleja de lo previsto y referido en la literatura. Se observaron dificultades para su manejo y fermentación debido a su alta viscosidad y heterogeneidad. Además, demostró ser poco estable durante su almacenamiento a temperatura ambiente, y tener un contenido alto de ácidos orgánicos (ácidos acético, succínico, cis-aconítico, trans-aconítico, posibles inhibidores de la fermentación). Estos compuestos se generan o magnifican durante la concentración del jugo y durante su almacenamiento y se encuentran en concentraciones variables según el lote de jugo de sorgo, requiriendo el análisis de los mismos, lote a lote y el ajuste de las condiciones operativas en base a los resultados (por ejemplo su

remoción o cambio de las condiciones experimentales como pH, temperatura, para mitigar sus efectos).

Se evaluó el proceso de fermentación en condiciones que pudieran ser utilizadas en el equipamiento industrial existente de modo de favorecer la transferencia tecnológica (selección de las mejores condiciones operativas y cepa microbiana). Se evaluaron cuatro cepas industriales de levadura y se tomó como referencia levadura de panificación Fleischmann. Todas las cepas tuvieron un desempeño adecuado para la producción de etanol (alta concentración final de etanol, rendimiento de etanol expresado en masa de etanol producido por masa de azúcares consumidos, y baja concentración de glicerol, subproducto de la fermentación), aunque mostraron un nivel de viabilidad celular diferente. En base a esta información se seleccionó una cepa industrial (CAT-1) para realizar las fermentaciones.

La destilación es la etapa que consume más energía en el proceso. Se puede ahorrar energía en esta etapa si se alcanza una alta concentración de etanol mediante el uso de medios de fermentación con alto contenido de azúcares (sigla en inglés VHG), ya que de esta manera se debe remover menos agua en la purificación del producto. Esto puede conducir a una fermentación lenta e incompleta ya que las células de levadura se ven expuestas a altas concentraciones de sólidos disueltos (alta presión osmótica), y la elevada concentración de etanol alcanzada y la presencia de otros compuestos generados durante la concentración del medio pueden ser tóxicas para las células. Esto se puede superar mediante el uso de una levadura con alta tolerancia a estas condiciones de estrés. Sin embargo, estas levaduras no están disponibles comercialmente. Por lo tanto, el ahorro de energía en la destilación utilizando condiciones VHG debe compensar el costo de energía debido al proceso de concentración del medio, procesos con altos tiempos de fermentación y con baja conversión de azúcares a etanol debido a las condiciones de estrés.

En este trabajo se alcanzó una concentración máxima de etanol de 105 g/L (aprox. 14°GL). En las fermentaciones en condiciones VHG (250 g/L azúcares totales iniciales) se observó que la velocidad de fermentación aumentó 3.5 veces al aumentar la concentración celular de 1×10^8 a 1×10^9 células/mL, y que la conversión de azúcares y el etanol producidos luego de 24 h se duplicó, aunque la conversión no fue total. También se estudió la fermentación en modo secuencial (tres ciclos) para evaluar la re-utilización y adaptación de la cepa bajo tales condiciones. Para la menor concentración celular, la eficiencia de fermentación aumentó durante los ciclos: 75, 87 y 90% del valor teórico respectivamente. Para 1×10^9 células/mL la eficiencia fue similar: 80, 78 y 81%. Al aumentar la concentración de azúcares iniciales hasta 320 g/L azúcares totales, el tiempo de fermentación aumentó, resultando en aparición de fases de retardo y fermentaciones incompletas, la conversión de azúcares disminuyó (hasta 46%) quedando azúcares remanentes en el medio de fermentación. Los rendimientos de etanol se encontraron en el rango 74 a 97%.

Un balance energético es favorable cuando la energía requerida para producir una unidad de biocombustible, incluyendo fases agrícolas e industriales, es menor que la energía que sale del sistema. En este trabajo se realizó el modelado y simulación del proceso industrial utilizando el programa Aspen Plus®, con el fin de evaluar el uso eficiente de la materia prima y la energía. Se

estudió el efecto de las variaciones en la composición del azúcar en la materia prima (8 a 16% p/p), el contenido de azúcar en el jarabe concentrado (20 a 35% p/p), eficiencia de la fermentación (70 a 95%) y tiempo de fermentación (8 a 36 h) sobre el consumo de energía del proceso y generación de energía eléctrica excedente. Se tomó como caso base: 125 m³ de etanol por día, calidad 99.5% v/v. Las fuentes de energía para los procesos industriales fueron vapor y energía eléctrica generados con bagazo. La fuente de energía para el transporte de sorgo dulce fue gasoil. Se utilizaron los datos experimentales de composición, rendimientos y parámetros cinéticos obtenidos durante el proceso para los ensayos de simulación.

Se encontró que el contenido de azúcares en el jugo, concentración del jugo, y la eficiencia de fermentación, tuvieron un efecto significativo sobre el consumo de energía en la producción de etanol y el excedente de energía eléctrica generada. El tiempo de fermentación no tuvo un efecto significativo ($p < 0.05$). La energía consumida por el proceso fue cubierta por la energía generada por la quema de bagazo. Se generó energía excedente en todos los casos estudiados. Las fermentaciones VHG consumieron más energía que las fermentaciones convencionales pero la energía eléctrica excedente generada aumentó ya que más materia prima fue requerida para satisfacer la capacidad de la planta (las fermentaciones fueron incompletas). Por tanto, un factor clave es el desarrollo de variedades de sorgo dulce que puedan producir altos contenidos de azúcar. Por otro lado, las fermentaciones VHG requieren levaduras que presenten un buen desempeño bajo estas condiciones en términos de consumo de azúcar, rendimiento de etanol y velocidad del proceso. Este estudio se debe complementar con un análisis económico para analizar cuál es la mejor condición.

El proyecto permitió adquirir infraestructura que se encuentra en funcionamiento para la realización de ensayos de caracterización y fermentabilidad de diferentes materias primas a escala de matraces y fermentador de laboratorio.

Durante el desarrollo del proyecto se tuvieron reuniones con técnicos de ANCAP/ALUR, en el que se compartieron y discutieron la metodología y técnicas usadas, y los resultados obtenidos. También participaron estudiantes de grado y posgrado para promover la formación tecnológica en el área de la bioenergía y su desarrollo sostenible.

Responsable Técnico: Claudia Lareo Varela

Equipo Técnico: Mario Daniel Ferrari, Valeria Larnaudie, María Eloísa Rochón, Florencia Álvarez, Virginia Olij, Laura Camesasca.

Departamento de Bioingeniería, IIQ – Facultad de Ingeniería, UdelaR

Contribuir con el proceso de producción de biocombustibles de segunda generación, mediante la producción de enzimas lacasas que facilitan el acceso al material fermentable

Proyecto ANII – FSE – 2009 – 47

Objetivo general: Fomentar la producción de combustible a partir de residuos agroforestales. Utilización de subproductos de la industria de producción de pulpa celulosa.

Objetivos específicos:

1. Caracterización de los filtrados obtenidos en FCT (ABO AKADEMI Finlandia)
2. Evaluación de la producción de lacasas por diferentes basidiomycetes
3. Estudio de la variación en la producción de lacasas con diferentes variables
4. Optimización de la producción de lacasas con las variables seleccionadas

Estudio de filtrados

En base a esto se estudiaron dos filtrados uno obtenido en condiciones de laboratorio en la Abo Akademi University en Turku Finlandia y el otro un filtrado industrial del proceso de producción de la planta de UPM Fray Bentos. El primer filtrado serviría como modelo dado que se conocían las condiciones de obtención y el segundo serviría como modelo real en el caso de que pudiera ser utilizado.

Con el objetivo de realizar un estudio comparativo de los filtrados de distintas procedencias, se efectuaron se realizó la medición de fenoles totales por Folin Ciocalteu y se estudió su composición por medio de pirólisis-cromatografía gaseosa-espectrometría de masas (Py-GC-MS).

Tabla 1 - Fenoles totales por Folin Ciocalteu

Muestras	Contenido total de fenoles
	mg de AGE /g de muestra seca
Filtrados FCT	18,45
Filtrados UPM	13,34

En el caso de los filtrados estudiados se observaron en los compuestos producto de la pirolisis compuestos derivados de los carbohidratos y la lignina. En el caso de los filtrados FCT los compuestos principales fueron identificados como derivados de la pirolisis de la lignina. En el caso de los filtrados de UPM aunque se identificaron compuestos derivados de la lignina y los carbohidratos los compuestos mayoritarios presentes fueron identificados como derivados de ácidos grasos. Se considera que probablemente estos se encontraban en el filtrado como sales de ácidos grasos y formaban parte de aditivos de proceso de producción. El estudio de la composición química de ambas filtrados mediante pirolisis analítica mostró una gran diferencia entre el filtrado industrial (UPM) (Fig.1) y el de laboratorio FCT (Fig.2).

Figura 1: Cromatograma de los productos de la pirolisis del filtrado industrial (UPM)

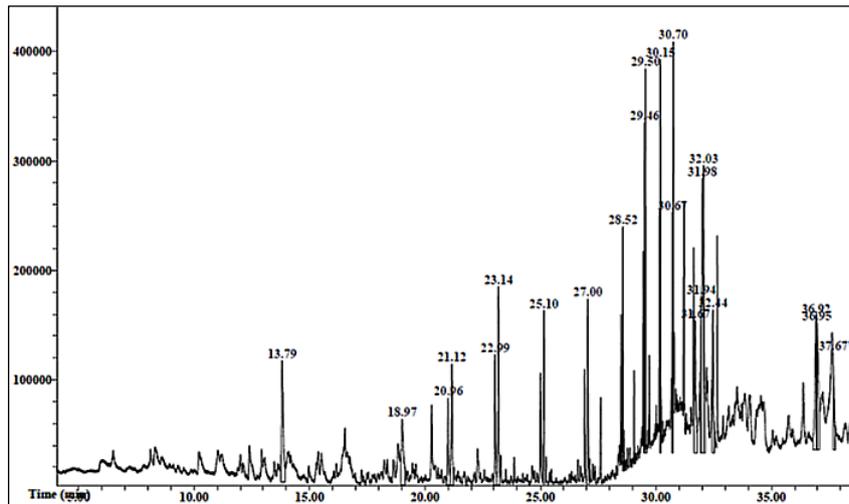
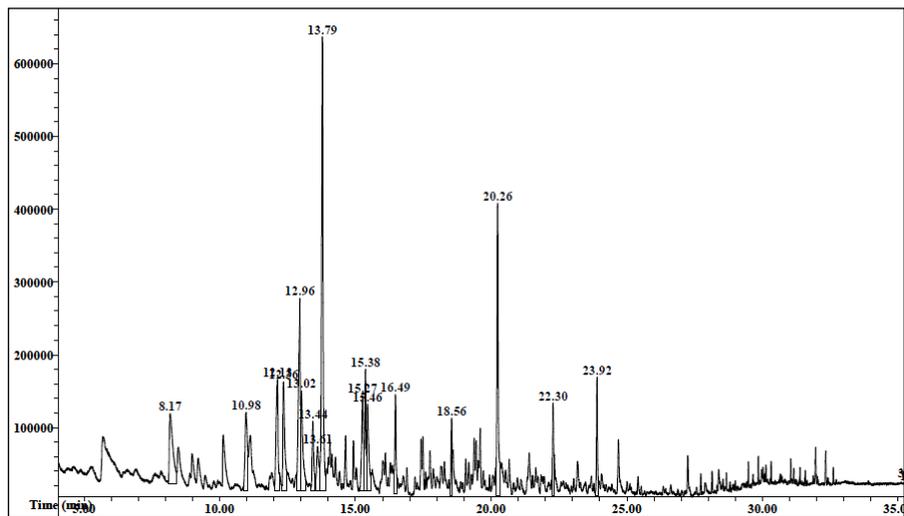


Figura 2: Cromatograma de los productos de la pirolisis del filtrado de laboratorio (FCT).



Evaluación de la producción de enzima lacasa

Se utilizaron siete cepas de basidiomycetes (Tabla 2). El medio utilizado para el crecimiento del hongo fue Extracto de Malta 5% p/v.

Tabla 2- Cepas de basidiomycetes utilizadas para la búsqueda de actividad lacasa.

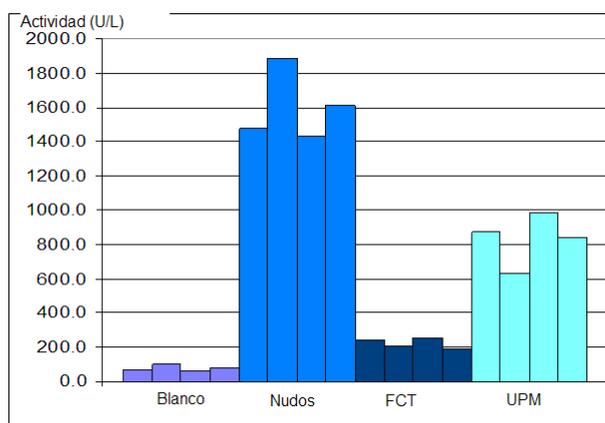
Cepa
<i>Inocutis jamaicensis</i> (1467)
<i>Porostereum crassum</i> (1436)
<i>C.torrendi</i> (1480)
<i>Trametes versicolor</i> (1487)
<i>Dichostereum sordulentum</i> (1488)
<i>Phanaerochaete aculeata</i> (1489)
<i>Gymnopillus spectabilis</i> (7423)

Los hongos que mostraron mayor producción de lacasa en las condiciones ensayadas fueron *Dichostereum sordulentum* (1488) con la actividad máxima observada de 860 UE/L en el día 8 del experimento y *Gymnopillus spectabilis* que alcanza 300UE/L el día 15 del cultivo.

Estudio de la variación en la producción de lacasas con diferentes variables

Se analizaron diferentes variables: fuentes de nitrógeno orgánicas e inorgánicas y diferentes concentraciones de extracto malta, así como los filtrados de FCT y de UPM y nudos de *Eucalyptus* como posibles inductores de la actividad enzimática. Los nudos de *Eucalyptus* mostraron mayor efecto inductor que los filtrados de UPM, mientras que para los filtrados FCT no se vio efecto significativo.

Figura 3: Actividad enzimática obtenida de cada tratamiento realizado.



Optimización de la producción de lacasas con las variables seleccionadas

El hongo seleccionado para la etapa final de optimización fue *Dichostereum sordulentum*. En esta etapa se logró un incremento de la actividad lacasa de 21 veces, con una actividad enzimática final de 17908 UE/L.

Figura 4: Condiciones óptimas de producción de lacasa

Componente	Compuesto	Concentración
Fase sólida	Madera <i>E. dunnii</i>	3 g en matraz de 250ml
Inductor	Nudos <i>E. grandis</i>	20g/L
Inductor	CuSO ₄	0,5mM
Fuente de nitrógeno	peptona	5,4g/L

Responsable Técnico: María del Pilar Menéndez Rodríguez

Equipo Técnico: Q.F. Alejandra Galetta, Dra. Beatriz Vega, B.Q. Larissa Gioia, Q.F. Emiliana Botto, Q.F. Victoria Giorgi, I.Q. Msc. Luis Reina

Laboratorio de Biocatálisis y Biotransformaciones – Facultad de Química – UdelAR

Valorización de subproductos forestales para la producción de Bioetanol y otras aplicaciones

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 19

La Industria de la madera representa hoy en el Uruguay una de las industrias de mayor crecimiento. Por tal motivo la cantidad de podas y residuos de la industrialización (virutas, aserrines, etc.) es también creciente con el consiguiente problema ambiental.

La lignocelulosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) es el principal y más abundante componente de la biomasa producida por la fotosíntesis. Sin embargo, las grandes cantidades de biomasa residual de plantas considerada como “desecho” podrían potencialmente convertirse en varios productos con valor agregado incluyendo biocombustibles, químicos, polímeros y alimentación. Actualmente se trata de usar estos cultivos con fines energéticos, sustituyendo los que tienen uso en alimentación.

Existen algunas dificultades tecnológicas para la transformación de éstos materiales. Una de ellas es el acceso restringido a la celulosa presente, la cual corresponde al 50% del material total, debido a la barrera que representa la lignina y su remoción con el fin de evitar inhibiciones en los procesos enzimáticos y fermentativos.

En el presente trabajo se elige como pretratamiento, un Sistema de Fermentación Sólida (SSF) a escala piloto con el objetivo de deslignificar y presacarificar la biomasa para obtener celulosa más biodisponible para posterior sacarificación.

A escala piloto se trataron 20 toneladas de residuos de aserraderos chips: viruta: aserrín (40:40:20) con *Gloeophyllum trabeum* (hongo de la podredumbre parda que degrada la pared celular y específicamente demetoxila la lignina), *Phanerochaete chrysosporium* (hongo de la podredumbre blanca que presenta sistemas enzimáticos depolimerizantes de lignina) y *Trichoderma reesei* (hongo que produce celobiohidrolasas y endoglucanasas capaces de hidrolizar celulosa).

La SSF se mantuvo durante 90 días, realizándose un seguimiento de temperatura y humedad, ADF y NDF. Posteriormente se realizaron las extracciones acuosas de las fracciones fenólicas depolimerizadas y solubilizadas, cuantificadas por espectrofotometría UV utilizando fenol como estándar. Con este tratamiento se obtuvo un 50% de disminución de la lignina presente.

El paso siguiente en el proceso es la sacarificación. Se estudiaron varios procesos hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática para lo cual se utilizaron dos enzimas celulasa (Sunson Industry Group Co., Ltd., Chaoyang District, y la celulasa celluclast de Novozime. Se optimizaron los parámetros cinéticos y se trabajó con sacarificación y fermentación en simultáneo. Los mejores resultados fueron de 75-80 % a escala piloto con gran dependencia de la concentración de sustrato.

La tercera etapa fue el proceso fermentativo que se realizó con *K. marxianus*; *S. cerevisiae* 522; *S. c.*, cepa 10 obtenidas las dos primeras obtenidas de cepario ATCC y la última obtenida por irradiación gama la cual resultó tolerante a fenoles. Por otro lado se desarrolló un proceso de encapsulación de levaduras en cápsulas de alcohol polivinílico que permitió proteger las levaduras de restos fenólicos y de furfural que aparecen el proceso hidrolítico.

Con estos resultados se realizó el escalado en el Cartif (España) con la madera pretratada biológicamente con hongos deslignificantes y la línea productiva optimizada en Uruguay.

La muestra fue tratada a través de las siguientes etapas: en primer lugar, en un reactor de procesado de sólidos con agitación por rotación, se sometió a la madera a un tratamiento térmico con vapor saturado durante dos horas a una temperatura en el reactor de entre 100 - 120 °C y a presión de 1 atm durante 2h. Tras el tratamiento térmico, se realizó un lavado de la madera para favorecer la eliminación de ácidos fenólicos que afectarían de forma negativa a la etapa de hidrólisis enzimática y fermentación. Se siguió con la hidrólisis enzimática con la enzima celulasa Sunson; en las mismas condiciones durante 72 hs. posteriormente, se llevó a cabo la fermentación con un inóculo de levaduras *Saccharomyces cerevisiae* Fermline Security con rendimiento teórico de azúcar / alcohol: 16,8 g/l de azúcar para 1% de etanol. Una vez finalizada la fermentación, se llevó a cabo la determinación del porcentaje de azúcares reductores mediante el método DNS (Este método se basa en la reducción del reactivo DNS (de color amarillo) por la glucosa u otro azúcar reductor al ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (de color rojo ladrillo, Chaplin, 1986), cuya presencia puede detectarse por lectura de la absorbancia a 540 nm .

Se realizaron perfiles por HPLC del inicio y final del proceso y se observa que a las 48 horas de haberse iniciado la fermentación, los azúcares han fermentado para producir etanol. La etapa de hidrólisis enzimática se realizó en un reactor agitado encamisado con calefacción por aceite térmico, control de pH y temperatura y un volumen de operación de 200 L. en las mismas condiciones del piloto 72 h.: 50°C, pH 5.5. Tras la hidrólisis enzimática realizada en condiciones controladas, se trasvasó el líquido a un reactor encamisado y con refrigeración durante 48 h. a 30°C con *Saccharomyces Cerevisiae* Fermline Security.

Considerando el rendimiento teórico máximo: partiendo de 7 kg de madera con un 60% de celulosa, y considerando un 100% de rendimiento, se lograría 4200 g de glucosa, lo que supondría, en condiciones óptimas, un porcentaje de etanol del 1,67 % en los 150 L de agua utilizados para el procesado de la madera, suponiendo un consumo en fermentación teórico de 16,8 g de azúcar por cada grado alcohólico generado (según datos aportados por DOLMAR, suministrador de las levaduras).

La madera de 8% de humedad se hidrató hasta 80%. El rendimiento teórico según datos de laboratorio: considerando los 4200 g de celulosa, si se considera un rendimiento del 80%, se podría generar 3.360 g de glucosa libre, lo que supondría un porcentaje de etanol de 1,33 % en los 150 L de agua.

La determinación del grado alcohólico se realizó por destilación seguida por la medición de la gravedad específica del destilado de agua y etanol proporcionó una determinación precisa del contenido de alcohol. Después de realizado el procedimiento anterior, el resultado final del porcentaje de alcohol obtenido en el proceso fue de 1,1%

El porcentaje de alcohol obtenido en el proceso (1,1%) corresponde a una concentración de azúcares fermentables de 18,59 g/L.

Por tanto se obtuvo un rendimiento del proceso global de 65,87%, inferior al 80% teórico indicado a escala de laboratorio. En el valor teórico de 1,67 % de alcohol se obtendrían 357,86 litros de alcohol por tonelada de madera con 100% de rendimiento. En la experiencia de escalado se obtuvieron 235,71 litros de alcohol por tonelada de biomasa procesada, valores similares a otros investigadores.

Finalizando para mejorar los rendimientos de futuro sería adecuado aumentar el tratamiento térmico inicial. Otro de los objetivos para tratar de lograr un mayor grado alcohólico al final del proceso consistiría en aumentar la concentración objetiva de azúcares por litro, aumentando la relación madera/agua. Se ha puesto de manifiesto que, con una relación 1:20 no se consigue la concentración de azúcares adecuada para poder lograr el grado alcohólico requerido.

Con los resultados obtenidos se trabajó en la evaluación económica primaria donde se pudieron obtener valores de rendimientos buenos y subproductos como alimento animal

De los resultados obtenidos vemos que del punto de vista técnico se logró mejorar las características en la composición de la madera para poder darle un uso eficiente como alimento animal. Se obtuvo un material con una energía neta de engorde, muy buena de 1,40. La madera sin tratar tiene valores de 0,64 y se puede comparar con el valor de asfalfa de 1,15 para su comercialización.

En cuanto a los costos de producción de Bioetanol con rendimientos de 68% en el escalado, resultan en el entorno de 2 dólares el litro siendo necesario continuar los estudios

El manejo global de la madera residual permite pensar en un uso integral dentro del concepto de Biorefinería. De la tonelada de madera se obtuvieron 238 litros de Bioetanol y el resto sólido se obtiene alimento animal. Por otro lado con los lixiviados de la deslignificación se puede en proyectos futuros obtener polímeros biodegradables como los poliuretanos y otros químicos, que valorizarían aún más la tonelada de madera.

Responsable Técnico: Mary Lopretti

Equipo Técnico: Lopretti, M^{1, 2}. (e-mail: mlopre@latu.org.uy); Lopez, A.¹; Ares, F.¹; Perez, G.¹; Vazquez, S.²; Buxedas, L.²; Bonifacino, S.²; Ramírez, B.²; Pi, N.²; Mermot, C.³; Loza, I.³; Labat, J.³; Secco, F.⁴; Quintana, E.⁴; Silva, G.⁴; Facchini, G.⁴; Rossi, O.⁴; Ramos, J.⁴; Chialazza, F.⁴

¹ Laboratorio Tecnológico del Uruguay, Laboratorio Bioprocesos

² Facultad de Ciencias, C.I.N. UdelaR

³ CONSUR

⁴ MADESUR, COPAGRAN

⁵ ANCAP-ALUR

Aplicación de la ingeniería metabólica para optimizar la producción de polihidroxicanoatos por *Herbaspirillum seropedicae* a partir de hemicelulosa residual

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 46

Descripción general: La lignocelulosa, uno de los principales componentes de las plantas leñosas y no leñosas, es abundante en los desechos agrícolas y municipales. Está formada por tres clases de polímeros con distintas resistencias a la hidrólisis: celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa está compuesta por glucosa y la hemicelulosa contiene una variedad de azúcares, incluyendo glucosa y pentosas como xilosa y arabinosa. La lignina es un polímero amorfo, pero contiene azúcares no fermentables fácilmente. El material lignocelulósico a menudo se desecha como residuo o se lo quema para generar energía térmica en las plantas de destilería como la sucroalcoholera. Desde hace varios años se plantea que la valorización de la lignocelulosa debería incorporarse en las cadenas agroindustriales o biorefinerías. Los residuos lignocelulósicos pueden ser empleados como materia prima para producir distintos productos químicos, incluyendo bioetanol de segunda generación entre otros. Los azúcares presentes en la lignocelulosa pasibles de ser metabolizados pueden ser empleados como fuente de C para el cultivo de microorganismos de interés biotecnológico. Unos de los posibles compuestos a ser producidos son los **polihidroxicanoatos** (PHAs), polímeros termoplásticos biodegradables y biocompatibles, sintetizados por diversos microorganismos como reserva de C y poder reductor [4]. Los plásticos petroquímicos son muy utilizados por su bajo costo. Sin embargo, desde hace años se exploran otros materiales alternativos, dado que son recalcitrantes a la degradación y se sintetizan a partir de fuentes no renovables. Actualmente, los PHAs son más costosos que los plásticos convencionales y es por ello que la investigación está orientada a abaratarlos. Una de las estrategias más efectivas emplea sustratos carbonados de bajo costo, generalmente subproductos de otras industrias (Biocycle). El poli-3-hidroxi-butirato (PHB) es el más conocido y distribuido en la naturaleza. Sin embargo, las propiedades físico-químicas del Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) P(3HB-co-3HV) son superiores que las del PHB.

Análisis de flujos metabólicos (AFMs): La inactivación o sobreexpresión de genes, estrategia usualmente empleada en ingeniería genética, no siempre resulta en una mayor eficiencia de producción de un producto deseado cuando los genes son seleccionados de forma intuitiva. AFMs genera una distribución de flujos que ayuda a identificar cuales vías metabólicas deberían ser modificadas para incrementar la producción de un compuesto de interés como el PHB [3, 7]. Los flujos metabólicos son calculados en base a un modelo estequiométrico, describiendo las reacciones metabólicas del sistema. Para ello se requiere de conocer el metabolismo, genómica y fisiología del organismo. Para verificar el modelo se asume que la red metabólica está en estado estacionario.

Herbaspirillum seropedicae pertenece a la subclase β de Proteobacteria. Es un microorganismo Gram negativo, aerobio y diazótrofo [1]. La cepa Z69 acumula cantidades apreciables de PHB al consumir glucosa como fuente de C [2]. Además, esta bacteria sintetiza PHB en presencia de xilosa y acumula P(3HB-co-3HV) al crecer en ácido nonanoico o propiónico como fuente de C. En este estudio propusimos optimizar la síntesis de P(3HB-co-3HV) por *H. seropedicae* Z69 utilizando como fuentes de C: xilosa, el carbohidrato más abundante de hidrolizados de hemicelulosa,

glucosa y ácido propiónico, como precursor del 3-hidroxivalerato. La optimización de síntesis del copolímero incluye una estrategia de AFMs, identificar los cambios genéticos a introducir para optimizar la acumulación y luego evaluar la producción por los organismos modificados. La línea de investigación integra este proyecto con las tesis de posgrado de la Lic. Malán y Mag Catalán. Para el estudio de este organismo contamos con los datos de genoma públicos, disponibles para la cepa de *H. seropedicae* SmR1 [5], muy relacionada con la cepa Z69. Empleando datos bioquímicos y genómicos, establecimos que el metabolismo de glucosa involucra la expresión de las vías de Entner Doudoroff (ED), pentosa fosfato (PP) en dirección biosintética, gluconeogénesis, glioxilato y ciclo de Krebs (TCA). Empleando herramientas bioquímicas y genéticas, incluyendo la construcción de mutantes dirigidas, se estableció que el metabolismo de xilosa involucra además las vías de Weinberg y/o Dahms. Para el propionato, el fenotipo de los mutantes construidos sugiere que se expresaría la vía del 2-metilcitrato.

La cepa Z69 se cultivó en quimióstato usando xilosa como fuente de C. Manteniendo la relación C/N=25, se ensayaron distintas concentraciones de xilosa y amonio y velocidades de dilución (D) (0.02, 0.06 y 0.11 h⁻¹). Luego de 3-4 tiempos de residencia se observó que el valor de biomasa medido por turbidometría tenía una variación menor al 10%, considerándose que había llegado a estado estacionario. En cada caso se determinó biomasa, PHB producido, metabolitos excretados y CO₂ generado. Al ensayar D=0.06 h⁻¹, se incrementó la biomasa total y residual. La concentración y contenido de PHB disminuyó al incrementar D. La productividad volumétrica de biomasa (Q_x) y PHB (Q_{PHB}), aumentaron al incrementar D en el rango ensayado. Teniendo en cuenta que al aumentar D, se incrementa la velocidad específica de crecimiento, un aumento de la velocidad específica de producción de PHB (q_{PHB}), indicaría que el proceso de acumulación estaría asociado al crecimiento. Se construyó una red metabólica para *H. seropedicae* cultivada en xilosa, considerando 36 reacciones, 37 metabolitos internos y 6 metabolitos externos. Se realizó el análisis de modos elementales (ME) de flujos usando el programa METATOOL versión 3.9.2 [6]. Se incluyeron como restricciones la biomasa obtenida y el PHB acumulado. La distribución de flujos fue determinada como el ME que mejor se ajustaba a los datos experimentales. Empleando los tres valores de D, un modo resultó próximo a los valores obtenidos experimentalmente. Sin embargo, también se observó que hay modos con mejores rendimientos de producción de PHB. Esto sugiere que se podrían redirigir los flujos para obtener un mayor rendimiento de la xilosa hacia PHB y biomasa. Los ME de mayor rendimiento exhibían un flujo nulo en las enzimas del ciclo de Krebs: citrato quinasa (CS) y aconitasa. Esto indicaría, que si se eliminara dicho tramo, se podría mejorar los rendimientos de producción. Se diseñó un protocolo para construir mutantes *gltA* (CS), aunque sin suerte, lo que sugiere que la enzima podría llegar a ser esencial para el organismo.

En el caso de glucosa, se analizó el crecimiento y producción de P3HB en un bioreactor con 2 L de medio. Los parámetros determinados en distintos momentos del cultivo permitieron establecer que la fase exponencial de crecimiento se comportaba como un período *pseudo*-estacionario. Este período fue seleccionado para desarrollar un AFM y MEs. Los resultados confirmaron que el crecimiento está asociado a la acumulación de P3HB. El AFM generó 13 MEs, uno de los cuales se ajustó a los datos experimentales. El modo que mejor ajustó a los datos experimentales presenta un flujo lineal por la vía de ED. El ME que maximiza la producción de P3HB posee el mayor flujo por la vía de ED cíclica. Este resultado está de acuerdo con los requerimientos de precursores

para la síntesis de P3HB, como el poder reductor (NADPH) y Acetil CoA. Se construyó así un organismo recombinante modificado. por transferencia de plásmido replicable pMB220 conteniendo el gen que codifica para la fructosa 1,6 bifosfatasa bajo el control de un promotor fuerte. Se analiza la expresión del gen en el organismo modificado.

En el caso de propionato, se mutó el gen *prpC*, que codifica para la 2-metilcitrato sintasa. Esto determina un aumento del propionil CoA intracelular, el que podría derivarse a la síntesis de 3HV, previa condensación con el acetil-CoA. Confirmando lo esperado, el mutante Z69*prpC*, al crecer en presencia de xilosa y propionato, acumuló P(3HB-co-3HV) con una mayor proporción relativa de 3HV comparado con la cepa salvaje cultivada en las mismas condiciones. El rendimiento de síntesis de 3HV por gramo de propionato consumido fue mayor en el mutante, aunque la biomasa total fue menor al compararlo con la cepa salvaje.

Referencias:

1. Baldani, V. L. D., J. I. Baldani, F. Olivares, and J. Döbereiner. 1992. Identification and ecology of *Herbaspirillum seropedicae* and closely related *Pseudomonas rubrisubalbicans*. *Symbiosis* 13: 65-73.
 2. Catalán, A. I., F. Ferreira, P. R. Gill, and S. B. Batista (2007). Production of polyhydroxyalkanoates by *Herbaspirillum seropedicae* grown with different sole carbon sources and on lactose when engineered to express the *lacZ* genes. *Enzyme and Microbial Technology* 40: 1352-1357.
 3. Fuhrer, T., Fischr, E., and Sauer, U. 2005. Experimental Identification and Quantification of Glucose Metabolism in Seven Bacterial Species. *J. Bacteriol.* 187: 1581-1590.
 4. Madison, L. L., and G. W. Huisman. 1999. Metabolic engineering of Poly(3-hydroxyalkanoates): from DNA to Plastic. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 63: 21-53.
 5. Pedrosa, F.O., et al. 2011. Genome of *Herbaspirillum seropedicae* Strain SmR1, a Specialized Diazotrophic Endophyte of Tropical Grasses. *PLoS Genetics* 7(5): e1002064
 6. Pfeiffer, T., Sánchez-Valdenebro, I., Nuño, J.C., Montero, F., and S. Schuster. 1999. Metatool: for studying metabolic networks. *Bioinformatics*, Vol.15, No 3, (March 1999), pp 251-257, ISSN
 7. Stephanopoulos, G. 1999. Metabolic Fluxes and Metabolic Engineering. *Metabolic eng.* 1:1-11
- Granted by ANII-FSE-1-2009-46, PEDECIBA-Biología, CYTED-2009 P309RT0120 (PRIBOP). Parte del trabajo se realizó en el Departamento de Microbiología, Instituto de Ciencias Biomédicas, Universidad de San Pablo, San Pablo, Brasil (DR. Gregorio Cabrera)

Responsable Técnico: Silvia Beatriz Batista Córdoba

Equipo Técnico: Silvia Batista¹, Ana Inés Catalán¹, Karen Malán¹, Guadalupe Martínez², Verónica Saravia², Marcia Rodríguez³ y Fernando Ferreira³

¹Unidad Microbiología Molecular, IIBCE

²Departamento Bioingeniería, Facultad de Ingeniería; UdelAR

³Laboratorio Carbohidratos y Glicoconjugados, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UdelAR

Uso de líquidos iónicos en biorefinerías

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 06

En Uruguay se calcula que los desechos de la industria forestal sobrepasan el millón de toneladas anuales de residuos en el campo después del talado, además de residuos explotables en los aserraderos, a lo que se pueden agregar unas 200 mil toneladas de cáscara de arroz, y los restos de otras cosechas. Una de las ventajas de usar este tipo de residuos es que su uso no compite contra la utilización como alimentos de las cosechas tradicionales, concentrándose sobre los desechos. Para lograr esta producción se han comenzado a proponer “biorefinerías”, manejando la idea de procesos industriales en que la biomasa sería tratada, resultando en la generación de energía, principalmente como combustibles líquidos de uso diverso (siendo el etanol uno de los posibles), y por otra parte en otros productos químicos, que preformados en la biomasa, puedan ser aislados, purificados y utilizados como materias primas similares a los de la industria petroquímica. Esta última idea tiene el aspecto interesante de que se puedan aprovechar las estructuras químicas de compuestos complejos existentes en la biomasa, sin destruirlas para llevarlas a productos líquidos que puedan ser utilizados como combustibles mediante reacciones químicas y/o biológicas que implican una simplificación molecular. El uso de la biomasa como fuente de energía en realidad es la forma menos sofisticada y más directa de explotación, pero implica la pérdida de mucha o toda la “información química” existente en las moléculas estructuralmente complejas que contiene, y representa un paso atrás desde el punto de vista de la explotación de los precursores de moléculas complejas como colorantes, aromas, medicamentos, etc., relacionados con los metabolitos secundarios de la biomasa utilizada. Todos los procesos de utilización de la biomasa implican una etapa de disolución, que puede ser compleja y limitante, por lo que este aspecto es crucial para el desarrollo de las futuras biorefinerías.

Los líquidos iónicos son propuestos como medio para la generación de energía renovable derivada de biomasa, debido a su capacidad de disolver celulosa. Por ejemplo, los líquidos iónicos derivados del 1-N-butil-3-metil-imidazolium (el cloruro en particular, bmimCl) tienen la capacidad de disolver carbohidratos, tanto simples como complejos. El mecanismo de solvatación que permite esta disolución está vinculado a la formación de enlaces de hidrógeno entre los iones Cl⁻ del líquido iónico y los grupos -OH de los azúcares, lo que se ha demostrado por el estudio de tiempos de relajación de Resonancia Nuclear Magnética medidos sobre el bmimCl, tanto en los núcleos ^{35/37}Cl, como para los H y ¹³C. En el caso de la celulosa la acción del anión cloruro lleva a la disolución y la generación de un espectro de RMN normal, lo que implica la ruptura de la red de fuertes enlaces hidrógeno de las cadenas poliméricas. El bmimCl disuelve celulosa en concentraciones hasta de 25% en peso. Esto es interesante en el análisis y procesado de materiales que contengan polisacáridos, caso de papel, frutas, granos, etc. o materiales lignocelulósicos como la madera. Para estos casos se puede observar cierta degradación, pero más del 90% de la celulosa existente en la madera pudo ser disuelta, comprendiendo la mayoría de los constituyentes de la madera, sean moléculas simples o poliméricas, derivadas de carbohidratos o de la red aromática de la lignina, lo que indica que estamos frente a una forma de disolver la biomasa. Los líquidos iónicos poseen varias ventajas sobre los disolventes convencionales, incluyendo presión de vapor nula, no inflamabilidad y estabilidad térmica.

Remplazar el petróleo por biomasa requiere métodos eficientes para convertir el material lignocelulósico en compuestos de interés. La disolución de polisacáridos y su transformación con líquidos iónicos permite la conversión de azúcares en combustibles y compuestos químicos, para suplantar el uso de material fósil por fuentes renovables. La conversión de biomasa, tal como residuos agrícolas y forestales, en productos de alto valor agregado, comprende dos procesos: la hidrólisis del material lignocelulósico a monosacáridos, y su transformación a productos bio-basados a través de catálisis ácida.

Los 2-furaldehídos son interesantes bloques de construcción obtenidos a partir de biomasa y pueden ser utilizados para sintetizar un gran número de compuestos de alto valor agregado que hoy en día derivan del petróleo, tales como materiales poliméricos y combustibles. El 5-(hidroximetil)furfural (HMF) puede ser preparado por deshidratación ácida de hexosas y el furfural a partir de pentosas. Estos compuestos son producidos industrialmente a partir de subproductos agrícolas, tales como bagazo de caña de azúcar y mazorca de maíz, utilizando métodos que datan de principios del 1900. Estos procesos tienen alto costo y operan con un rendimiento menor al 50%, utilizando grandes cantidades de vapor y generando grandes cantidades de desechos. Estas deshidrataciones han sido estudiadas en un gran número de sistemas catalíticos y disolventes. Se han investigado diversos catalizadores, tales como sales y ácidos minerales u orgánicos, utilizando líquidos iónicos como medio de reacción.

La tasa de deshidratación de carbohidratos en líquidos iónicos puede ser aumentada por agregado de sales como CrCl_3 . La catálisis heterogénea para estas transformaciones se ha limitado a resinas de intercambio iónico y zeolitas, sin utilizar líquidos iónicos.

En este proyecto presentamos los resultados obtenidos de deshidratación de azúcares simples para la obtención de 2-furaldehídos en líquidos iónicos con catalizadores heterogéneos. Se realizó un screening de diversos catalizadores heterogéneos como zeolitas y resinas de intercambio iónico, así como sales inorgánicas (CrCl_3 , LiCl y LiBr), para la deshidratación de fructosa, glucosa, arabinosa y xilosa en cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (bmimCl). Se obtuvieron altos porcentajes de recuperación de 2-furaldehídos para la deshidratación de monosacáridos con resinas de intercambio iónico. Se realizó una optimización de tiempo y temperatura para los catalizadores seleccionados y se extendieron estos experimentos a otros carbohidratos. Así mismo, se ensayaron reacciones en un microdestilador Kugelrohr para emular el proceso de biorefinería a pequeña escala. En las condiciones utilizadas se logró la transformación de varios azúcares en compuestos de alto valor agregado, como furfural, metilfurfural, hidroximetilfurfural y ácido levulínico, lográndose mayor eficiencia para el caso de catálisis con resinas ácidas (Dowex, Amberlyst, HZSM-5) en conjunto con sales de litio.

Finalmente se ensayaron las reacciones de disolución y deshidratación con bmimCl y resina ácida sobre diversos productos vegetales, incluyendo semillas de palmeras (dátiles, *Washingtonia* y butiá), obteniéndose en todos los casos trazas de hidroximetilfurfural. También se realizaron ensayos sobre espícula de plátano (*Platanus orientalis*) obteniéndose trazas de furfural e hidroximetilfurfural. Para este caso la proporción de furfural obtenida es mayor a la de hidroximetilfurfural.

A pesar del distinto comportamiento de los carbohidratos ensayados, podemos afirmar que las resinas de intercambio iónico ácidas Dowex® 50Wx8 y Amberlyst® 15 presentaron los mejores resultados de deshidratación a 2-furaldehidos, y que estos rendimientos pueden ser mejorados por adición de sales. Los mejores rendimientos de deshidratación de glucosa se obtuvieron al usar Amberlyst 15 como catalizador, lográndose un 61% de rendimiento de hidroximetilfurfural. Para fructosa se obtuvo un rendimiento de 60% al utilizar Dowex 50Wx8-200. La deshidratación de pentosas a furfural se logró con un 92% de rendimiento para arabinosa con Dowex 50Wx8-100 y con un 68% de rendimiento para xilosa con Dowex 50Wx8-200. En cuanto a la deshidratación de otros carbohidratos, se destaca la formación de furfural con un 90% de rendimiento a partir de ribosa, así como la producción de metilfurfural a partir de ramnosa con un 63% de rendimiento. Con di y polisacáridos (lactosa, trehalosa, maltosa, sacarosa, rafinosa, inulina y celulosa) se obtuvieron rendimientos de deshidratación de entre 40 y 70%. Este estudio fue publicado una revista referada (Heguaburu, V.; Franco, J.; Reina, L.; Tabarez, C.; Moyna, G.; Moyna, P. Catalysis Communications 2012, 27, p88-91).

Como continuación de este proyecto se mantiene una línea de investigación en el Polo Agroalimentario y Agroindustrial de Paysandú, que aborda la disolución de ligninas en líquidos iónicos, tanto para estudiar la dinámica de esta solvatación, como para la producción de productos de origen lignocelulósico de alto valor agregado.

Responsable Técnico: Patrick Moyna Silvestre

Equipo Técnico: Viviana Heguaburu, Luis Reina, Carlos Tabárez, Jaime Franco, Guillermo Moyna, Patrick Moyna

Departamento de Tecnología Química, Facultad de Química, Udelar

Estudio de los factores determinantes de la estabilidad oxidativa del biodiesel y diseño de métodos integrales para su adecuada estabilización

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 23

El proceso de oxidación del biodiesel es muy complejo, ya que en él juegan un rol decisivo la presencia de un gran número de componentes minoritarios de efecto pro- o antioxidante, algunos de los cuales pueden provenir del aceite de partida (pigmentos, antioxidantes naturales, productos de oxidación intermedia) mientras que otros pueden ser incorporados al biodiesel durante su fabricación (trazas de iones metálicos, ácidos grasos libres, humedad, etc.).

Dada la importancia del parámetro de calidad vinculado con la “estabilidad oxidativa” del biodiesel y los antecedentes encontrados en relación con el no-cumplimiento del mínimo de calidad requerido al momento de presentación de este proyecto en el año 2009, se propuso realizar un estudio de todos los factores que influyen sobre la estabilidad del biodiesel (calidad del material graso de partida, contenido de antioxidantes naturales o de elementos pro-oxidantes en dicho material, efecto de las diferentes etapas del proceso de fabricación de biodiesel sobre dicho contenido, etc.). Asimismo, se estudiaron métodos de estabilización adecuados (naturaleza de antioxidantes y su concentración) de manera de diseñar procedimientos que aseguren un producto de calidad acorde a la normativa vigente en nuestro país.

Este trabajo abarca parte de los resultados obtenidos en el desarrollo del proyecto, consistentes en el estudio del efecto de la adición de antioxidantes fenólicos de diferente naturaleza sobre una muestra de biodiesel de aceite de girasol (SFO).

Para ello se extrajeron completamente los antioxidantes naturales y los hidroperóxidos de una muestra de aceite de girasol (mediante su pasaje a través de una columna rellena con alúmina activada) y el aceite purificado (PSFO) fue transesterificado mediante catálisis química convencional para obtener los ésteres metílicos purificados (PSFO-ME). Este material fue utilizado como matriz para el resto de los ensayos de estabilidad, los cuales se realizaron mediante el método Rancimat de enranciamiento acelerado a 110 °C. La muestra de PSFO-ME destinada a este análisis arrojó un período de inducción (PI, parámetro de estabilidad que resulta de la aplicación de este método) de 1,1 h.

Posteriormente se estudió el efecto sobre la estabilidad del PSFO-ME de aditarlo con los siguientes antioxidantes fenólicos: tert-butilhidroquinona (TBHQ), galato de propilo (PG), galato de octilo (OG), ácido nordihidroguayarático (NDGA), galato de laurilo (LG), butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno alcohol (BHT-OH), BHT y etoxiquina (EQ) a concentraciones de entre 250 y 1000 ppm. Estos antioxidantes mostraron una eficiencia másica decreciente en el mismo orden que se mencionan, mientras que la adición de TBHQ a 250ppm incrementó el PI en un factor de 15.5, la EQ en las mismas condiciones lo hizo en un factor de tan sólo 2.1. En todos los casos el incremento de la concentración de cada antioxidante produjo un aumento en los valores de PI, sin embargo la eficiencia másica se redujo gradualmente en todos los casos.

Los resultados permiten definir recomendaciones, en función del diferente poder antioxidante de cada tipo de compuesto, sobre qué concentración de cada uno utilizar a los efectos de superar el PI mínimo de 8 h establecido actualmente en la norma UNIT 1100 sobre biodiesel luego de su revisión en el año 2014-08-20.

Responsable Técnico: Iván Jachmanián Alpuy

Laboratorio de Grasas y Aceites, Facultad de Química, UdelaR

Obtención de nuevas enzimas para la producción de biodiesel y bioetanol mediante técnicas metagenómicas

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 23

El uso de combustibles fósiles constituye actualmente una de las mayores fuentes de emisión de gases con efecto invernadero. La búsqueda de fuentes de energía renovables se presenta como uno de los desafíos cruciales con los que se enfrenta actualmente la Humanidad. Una nueva matriz energética basada en fuentes de energía renovables debe contemplar entre sus principales elementos a los biocombustibles líquidos. El Uruguay ya ha iniciado este camino y hoy se encuentra produciendo los dos principales biocombustibles líquidos: bioetanol y biodiesel. La diversificación de las materias primas utilizadas para obtener estos combustibles es indispensable para asegurar la independencia energética. La biomasa vegetal lignocelulósica es una alternativa abundante, ubicua y conveniente ya que se obtiene como un sub-producto de distintas cadenas agroindustriales. En la actualidad, el paso limitante en la conversión de lignocelulosa en etanol es la sacarificación enzimática de la biomasa para obtener azúcares fermentables a partir de los cuales se produce el etanol.

Desde hace algunos años nos hemos propuesto utilizar la metagenómica funcional como herramienta para aislar nuevas funciones metabólicas que puedan ser aplicadas a mejorar la producción de bioetanol lignocelulósico o de biodiesel. Esencialmente, la metagenómica funcional consiste en la búsqueda de actividades de interés en el conjunto de los genomas integrantes de una comunidad microbiana natural como puede ser, por ejemplo, la que habita una muestra de suelo fértil. El primer paso para lograr este objetivo consiste en aislar el ADN total de la comunidad, fragmentarlo y clonarlo en vectores apropiados para obtener una colección de clones de *Escherichia coli* cada uno de los cuales ha incorporado un fragmento del ADN de la comunidad. Este conjunto de clones se llama biblioteca metagenómica o “metagenoteca”. En esta metagenoteca estarán representados fragmentos de material genético de especies bacterianas conocidas pero, sobre todo, de especies desconocidas que no pueden ser cultivadas en el laboratorio. Se estima que sólo el 1% de la diversidad bacteriana del planeta es cultivable en el laboratorio. Los fragmentos están clonados en vectores llamados fósidos y que son elementos de ADN extracromosómico. Esta metagenoteca se crece en medios de selección apropiados para detectar las actividades biológicas de interés. Por ejemplo, para buscar celulasas se crece la biblioteca en un medio conteniendo celulosa cristalina (avicel) como única fuente de carbono y se seleccionan aquellos clones capaces de crecer y degradarla.

Utilizando este enfoque desarrollamos metagenotecas a partir de comunidades microbianas especializadas en la degradación de biomasa vegetal. Por ejemplo, generamos una metagenoteca de 30.000 clones construida a partir de contenido ruminal bovino y otra de 100.000 clones obtenida a partir de lodos de un digestor anaerobio. Cada uno de estos clones alberga un fragmento de ADN metagenómico de 42 kpb en promedio.

Estas colecciones fueron principalmente utilizadas para buscar actividades lignocelulolíticas. Fueron sembradas en medios conteniendo CMC (carboximetil celulosa) o xilano de avena, con el fin de seleccionar actividades enzimáticas para celulasas o xilanasas. De 58 fósidos positivos que presentaron una o más actividades de interés, se seleccionaron 9 para continuar el estudio

en virtud de la reproducibilidad de sus fenotipos en medios de selección. Algunos de estos fósmodos eran suficientes para promover el crecimiento de E.coli a partir de CMC o papel de filtro como única fuente de carbono. También se evaluó la capacidad de estos fósmodos para crecer en fuentes naturales de lignocelulosa como el bagazo de caña de azúcar. Algunos de los fósmodos identificados permitieron el crecimiento de E.coli sobre este sustrato.

Además, los fósmodos seleccionados fueron evaluados por su capacidad para producir etanol a partir de fuentes de carbono celulósicas luego de ser introducidos en cepas de E.coli llamadas "etanológicas". Estas cepas están optimizadas para realizar la fermentación alcohólica de los azúcares liberados. Se utilizaron dos cepas etanológicas en estos estudios: LY180 y MS04. A partir de medios salinos conteniendo 1% de CMC como única fuente de carbono, estos fósmodos llegaron a producir 2 g/L de etanol a las 48 h a partir de una DO_{620nm} inicial de 0,1 mientras que los fósmodos control produjeron cantidades indetectables de este alcohol.

Se estudió la cinética de producción de etanol conjuntamente con la liberación de glucosa y celobiosa, los productos principales de la degradación enzimática de la celulosa. Para ello los sobrenadantes de cultivos anaerobios conteniendo papel de filtro como única fuente de carbono fueron analizados por GC y HPLC. Se observó que algunas de estas construcciones liberan tanto glucosa como celobiosa al medio. Tal como se espera, la glucosa es rápidamente consumida lo que coincide con la aparición del etanol. La celobiosa es mantenida en niveles relativamente constantes a lo largo de todo el experimento.

Los 9 fósmodos seleccionados fueron secuenciados en su totalidad utilizando el método de shotgun seguido de la secuenciación tradicional de Sanger o secuenciación paralela masiva utilizando la tecnología de Ion Torrent. En estas secuencias se detectaron endoglucanasas, beta-glicosidasas, xilosidasas, arabinofuranosidasas, lacasas, beta-glucanasas y mananasas. En la mayoría de los casos corresponden a proteínas con baja homología con otras previamente descritas. En los casos donde hay homologías más significativas es posible identificar el posible género del organismo del que se originan. En ningún caso corresponden a organismos cuyos genomas estén secuenciados. En dos fósmodos, que habían resultado particularmente activos para promover el crecimiento en lignocelulosa y para la producción de etanol, no se encontraron enzimas homólogas a las familias esperadas lo que demuestra que este enfoque permite aislar genes novedosos, no descritos previamente. Aún se está en proceso de identificación de los genes responsables de estos fenotipos.

En el caso de las endoglucanasas, se estudió también su regulación en función de la concentración de glucosa, xilosa, celobiosa y celulosa presente en el medio de cultivo. La glucosa y xilosa presentaron un efecto de inhibición sobre la expresión de estas funciones glucanolíticas.

Actualmente se está trabajando para amplificar y clonar a los genes que expresan las actividades enzimáticas identificadas. Las enzimas están siendo purificadas y caracterizadas bioquímicamente. Hemos completado la caracterización de una de ellas, llamada EndoG (382aa, 44891Da), que es una glicosilhidrolasa de la familia GH5. Presenta péptido señal para su secreción extracelular y tiene homología con endoglucanasas aisladas también del rumen bovino y de búfalo. Su pH óptimo es 6,0, su temperatura óptima, 50oC pero es relativamente termostable a temperaturas de hasta 60oC. Mantiene su actividad en un amplio rango de

concentración de sal (0-4 M de NaCl). Degrada CMC con facilidad aunque no tiene actividad con Avicel (celulosa cristalina).

Otras enzimas que están en proceso de aislamiento son tres posibles xilanasas y tres endoglucanasas una de las cuales presenta un dominio BACON de unión a la celulosa lo que le otorga una mayor actividad y procesividad.

Hoy en día el mercado de las enzimas hidrolíticas está controlado por unas pocas compañías internacionales que han invertido fuertemente en el desarrollo y en la comercialización de cócteles enzimáticos. Sin embargo, para lograr una verdadera independencia energética es necesario que nuestro país sea capaz de producir no sólo la materia prima lignocelulósica sino también los insumos necesarios para su conversión en biocombustibles. La utilización de microorganismos en lugar de enzimas exógenas al proceso permitiría reducir hasta un 40% del costo del proceso. El bioproceso consolidado o CBP consiste en la conversión de la lignocelulosa en bioetanol en un único paso por medio de un microorganismo o un consorcio de microorganismos sin el agregado de enzimas u otros insumos. En estos microorganismos CBP, generalmente genéticamente modificados, se combinan las capacidades celulolíticas con las rutas metabólicas necesarias para producir el biocombustible de interés.

Las enzimas seleccionadas de nuestra colección se utilizarán para construir y evaluar un microorganismo CBP que pueda utilizarse como como sustituto o como complemento de las formulaciones enzimáticas comerciales.

Responsable Técnico: Francisco Noya

Equipo Técnico: Inés Loaces, Cecilia Rodríguez, Vanesa Amarelle, Francisco Noya

Departamento de Bioquímica y Genómica Microbianas, Instituto de Investigaciones Biológicas "Clemente Estable"

Valorización de Residuos y Nuevas Fuentes de Energía

Producción de electricidad a partir de aguas residuales industriales utilizando celdas de combustible a bio-hidrógeno y celdas de combustible microbianas

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 32

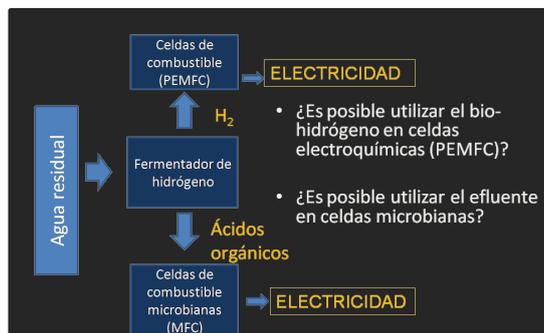
El hidrógeno es una fuente de energía limpia, renovable y con alto contenido energético. Puede producirse a partir de combustibles fósiles, biomasa y agua, por procesos químicos o biológicos.

Mediante fermentación microbiana de compuestos orgánicos se puede producir hidrógeno y compuestos orgánicos oxidados. Utilizando efluentes industriales se obtiene energía descontaminase el efluente.

El Laboratorio de Ecología Microbiana del Instituto Clemente Estable en colaboración con el Laboratorio de BioProcesos Ambientales de la Facultad de Ingeniería está estudiando la optimización de este proceso aplicándolo al tratamiento de dos aguas residuales (de la industria quesera y de obtención de etanol por caña de azúcar).

Para que el proceso sea factible es necesario solucionar algunos problemas tecnológicos. En este proyecto se abordó dos de estos problemas: 1- la utilización del biohidrógeno en celdas de combustible convencionales; 2- la producción de electricidad utilizando el efluente de salida del reactor en celdas de combustible microbianas (Figura 1).

Figura 1: Esquema del proyecto



Para ello se trabajó en colaboración entre investigadores del área electroquímica (Laboratorio de Electroquímica Fundamental de Facultad de Ciencias) y microbiología (Laboratorio de Ecología Microbiana del IIBCE).

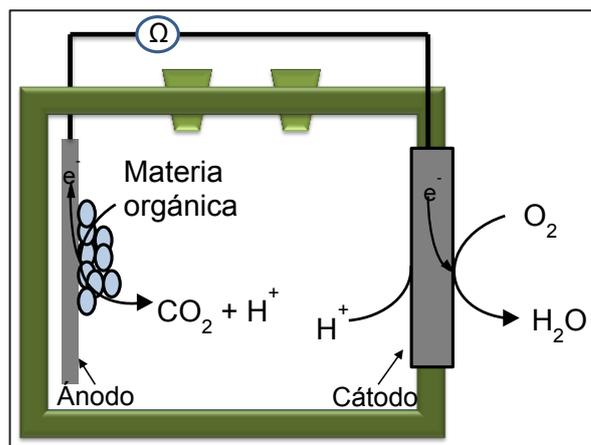
Para utilizar el biohidrógeno en celdas de combustible es fundamental estudiar sus impurezas ya que causan envenenamiento de los catalizadores. Las impurezas dependerán del funcionamiento del reactor y del agua residual utilizada. En este proyecto se estudió la composición de estos contaminantes y su efecto sobre los catalizadores. Se estudió el efecto de los contaminantes del biohidrógeno con diferente composición de catalizadores. Para ello se colectó el biohidrógeno producido por cultivos de microorganismos utilizando las dos aguas residuales y se realizó la voltametría cíclica en dos condiciones (pH ácido y básico). Comparando las curvas obtenida con curvas obtenidas con hidrógeno puro es posible determinar cuáles son los posibles contaminantes del biogás.

Los resultados fueron muy alentadores ya que no se observaron los contaminante típicos del hidrógeno producido mediante reformado de petróleo, en particular no se detectó el pico

característico del CO uno de los principales venenos catalíticos del hidrógeno. Se observó la presencia de otros posibles contaminantes que se desprendieron del catalizador muy rápidamente, indicando que su efecto se elimina con el tiempo. Estos resultados indican que es factible utilizar el biohidrógeno como combustible en celdas electroquímicas y que el biohidrógeno será más favorable desde el punto de vista de la durabilidad de los catalizadores.

El segundo problema estudiado fue la utilización del efluente de salida de reactores de hidrógeno (rico en compuestos orgánicos) para obtener electricidad utilizando celdas microbianas. Estos dispositivos bioelectroquímicos generan electricidad por microorganismos que transfieren los electrones al ánodo.

Figura 2: Esquema de funcionamiento de una celda microbiana de producción de electricidad



Se estudió la factibilidad de operar celdas microbianas utilizando el efluente de salida de los reactores de producción de hidrógeno en estudio y los efluentes crudos.

Para ello se construyeron y operaron tres celdas microbianas de cátodo al aire (Figura 3) que se alimentaron con: celda 1- suero de queso tal cual como se produce en la fábrica, 2- efluente de salida de un reactor de producción de biohidrógeno a partir de suero de quesería, 3-acetato como sustrato control (en general se obtiene mejor preformance con este sustrato).

Figura 3: Fotografía de una de las celdas microbianas construidas durante el proyecto

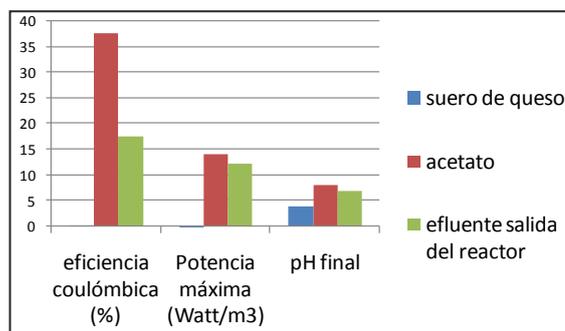


Se estudió la producción de electricidad mediante un voltímetro, se realizaron análisis químicos para determinar el consumo de los sustratos y se estudió la microbiología de los bioánodos.

Los resultados mostraron que fue posible obtener electricidad en las tres celdas operadas sin embargo la celda alimentada directamente con suero de queso tuvo una mala performance

debido a la acidificación (el pH bajo a valores menores de 4). Sin embargo la celda alimentada con efluente de salida del reactor tuvo una buena performance aunque no llegó a los valores obtenidos con la celda control (Figura 4).

Figura 4: Resumen de la performance de las tres celdas microbianas operadas.



Se estudió la composición microbiana de los bioánodos mediante secuenciación de ADN, los resultados muestran la presencia de una gran diversidad de organismos entre los cuales se encuentran microorganismos ya descritos como productores de electricidad. De acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento se puede concluir que el efluente de salida de los reactores de producción de hidrógeno es un buen sustrato para obtener electricidad mediante celdas microbianas.

Por primera vez en nuestro país se operaron este tipo de dispositivos bioelectroquímicos con gran aplicación futura.

Este proyecto abordó problemas tecnológicos relativos al uso de energía renovable y limpia con un enfoque multidisciplinario. En el marco del proyecto se están realizando dos tesis de doctorado y una de maestría, se presentaron varios trabajos en congresos y se está elaborando dos manuscritos para revistas científicas.

Responsable Técnico: Claudia Etchebehere²

Equipo Técnico: Dra. E. Teliz¹, Ing. V. Díaz¹, I. Pérez, G. Pérez¹, Dr. F. Zinola¹, Lic. L. Fuentes², Ing. S. Fadul², Lic. J. Wenzel², Dra. A. Cabezas², Dr. N. Boon³, Dr. K. Rabaey³

¹ Laboratorio de Electroquímica Fundamental

² Laboratorio de Ecología Microbiana

³ LabMet Universidad de Ghent, Bélgica

Potencial de producción de biogás y optimización energética de reactores anaerobios

Proyecto ANII – FSE – 2009 – 17

Componente 1: Estudio del potencial de producción de biogás en Uruguay

Partiendo de relevar la producción nacional y de datos de generación de residuos obtenidos de organismos oficiales se ha hecho una estimación de la generación de residuos orgánicos capaces de ser tratados mediante digestión anaerobia. Conjuntamente con una estimación de las posibilidades reales de captación de dichos residuos y teniendo en cuenta los potenciales de metanización de los mismos, se ha estimado el potencial de generación de metano a partir de residuos en el país. Los resultados indican que, en la situación actual, podría alcanzarse una generación de energía equivalente a entre el 1.3 y el 2.1% de la energía primaria total. Esta cifra, a pesar de su poca incidencia en el total, debe mirarse a la luz de un enfoque de desarrollo sostenible: a la vez de generar energía renovable, se están cumpliendo los requerimientos relacionados con el tratamiento de los residuos para cumplir las necesidades ambientales, se está valorizando energéticamente el residuo a la vez que se lo estabiliza para su disposición final.

Algunas industrias como la frigorífica, la láctea y la destilería de bioetanol se destacan por su contribución y por la factibilidad de implementar en los propios establecimientos industriales los sistemas de tratamiento y generación de biogás. En otros casos, particularmente para los residuos de la actividad agraria, las dificultades de captación hacen menos sencilla la opción, requiriéndose probablemente la instalación de plantas centralizadas que procesen sustratos de diversos orígenes.

Debido a los cambios en muchas áreas productivas pueden surgir nuevas oportunidades de procesamiento anaerobio o incrementarse los volúmenes actuales (p.ej., ganado estabulado). Se analiza también el impacto que podría tener la utilización de “cultivos energéticos”, esto es cultivos específicamente implantados para alimentar digestores para la producción de biogás.

Por último se aportan algunos elementos de costeo de instalaciones que permiten realizar una primera aproximación económica a la hora de encarar un proyecto concreto.

Tabla 1: Resumen del potencial de los principales tipos de residuos, capacidad de generación de electricidad y calor

	Metano (millones m ³ /año)		Energía eléctrica (GWh/año)		Potencia eléctrica (MW)		Calor (TJ/año)	
	min	max	min	max	min	max	min	max
Residuos sólidos agroindustria	10	24	30.6	75.4	6.9	14.0	129	309
Residuos hortícolas	0.3	0.4	0.8	1.3	0.1	0.1	3	5
Res. cultivos de temporada	20	29	58.2	87.2	6.3	9.5	247	371
Estiercol	1.5	2.3	4.4	6.5	0.5	0.7	18	27
Efluente de frigorífico	4.0	4.9	13.6	16.4	1.6	1.9	49	59
Efluente lácteo	2.9	3.4	9.1	10.9	1.0	1.2	35	42
Vinaza	2.2	2.6	7.4	8.9	0.8	1.0	27	32
Lodos plantas cloacales	1.1	1.4	3.9	4.7	0.4	0.5	94	113
Residuos Sólidos Urbanos	8.9	13.3	30.0	45.0	3.4	5.1	108	162
total	52	84	162	263	21	34	649	1052

Componente 2: Experiencias complementarias para la evaluación concreta de distintos casos

Esta componente del Proyecto FSE17 apuntó a resolver interrogantes técnicas planteadas en casos que a priori presentaban un impacto grande desde el punto de vista de la valorización energética.

Como efluentes líquidos objeto de estudio se utilizaron el suero de quesería y la vinaza de la destilación de etanol. En ambos casos se trata de aguas residuales de importancia en el país y de muy alta concentración de materia orgánica.

En el caso del suero de queso se evaluó tanto el tratamiento en una fase (con producción de metano) como el tratamiento en dos fases (con producción de hidrógeno en la primera etapa y de metano en la segunda), en ambos casos en un reactor de laboratorio del tipo UASB. Estos estudios complementan proyectos anteriores en los que se utilizó dicho efluente para la generación de hidrógeno. En el caso de tratamiento en una sola etapa se alcanzó a operar a una carga de 10gDQO/L.d con una concentración de suero de 30 gDQO/L (dilución al medio aproximadamente). Se operó el reactor con velocidades ascensionales de 4m/h, mayores a las recomendadas para reactores UASB (que son de 1m/h) lo cual favoreció el desprendimiento de gas y redujo los problemas de flotación del lodo. Con suero concentrado se logró una operación estable y alta eficiencia, para cargas de hasta 5 gDQO/L.d. En el caso del tratamiento en dos fases se estudió únicamente la fase de producción de hidrógeno, centrándonos en la evaluación del inóculo y en definir las condiciones de operación para este efluente que nos permitan maximizar la producción de hidrógeno.

En el caso de la vinaza se estudió la estrategia de arranque de un reactor EGSB y se evaluó el comportamiento fluidodinámico del líquido en el reactor en distintas condiciones de operación mediante ensayos con trazador. En función de las experiencias en el laboratorio la meta de trabajar con una carga entre 10 y 15 kgDQO/m³.d y remociones por arriba del 70% parece perfectamente alcanzable. Estos estudios complementan trabajos anteriores a escala de banco y se realizaron en simultáneo con la operación de un reactor UASB a escala real en otro Proyecto FSE presentado por ALUR. Se llegó a operar en esas condiciones con cargas de entre 4 y 5 kgDQO/m³.d y en el entorno de 0.6 kgDQO/kgSSV.d, con remoción media de DQO del 79%.

En cuanto a residuos sólidos se estudió la degradabilidad del estiércol de vacunos estabulados, en función del gran impulso que está tomando esta modalidad de cría de ganado tanto para producción de carne como de leche. Esto se realizó evaluando el método tradicional de “digestión húmeda” y también en la denominada “digestión seca” que implica menores volúmenes de digester.

Por otro lado se estudió también la degradabilidad de residuos sólidos de la industria curtidora, apuntando a evaluar la incidencia inhibitoria del cromo en los fenómenos biológicos.

Responsable Técnico: Iván López Moreda

Equipo Técnico: Grupo BIOPROA

Instituto de Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería – UdelaR

Diseño de un sistema on-line de producción electrolítica de hidrógeno y almacenamiento como hidruros metálicos para su uso en celdas de combustible

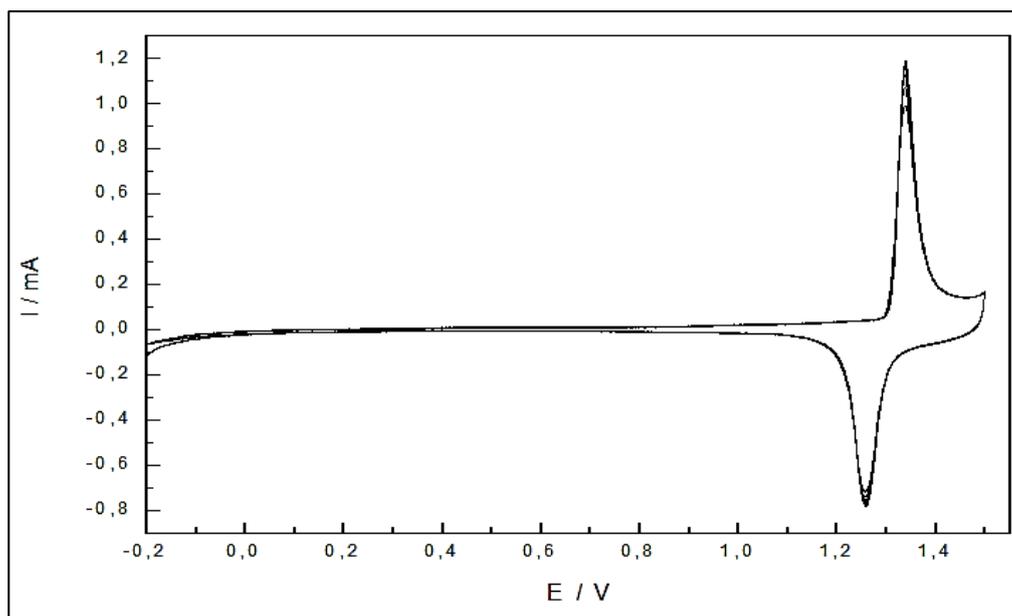
Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 05

En el Ciclo completo de la Tecnología de Hidrógeno como vector energético se deben estudiar cuatro aspectos fundamentales para su conversión en energía. El mismo cubre su producción electrolítica en medio alcalino, su almacenamiento como hidruros metálicos, la conversión por celdas de combustible y la reingeniería del proceso. Nuestro Grupo de Investigación ha trabajado desde hace 15 años en el tercer aspecto y desde hace 6 años se comenzó a diseñar los materiales y los reactores tanto para la producción electrolítica como para el almacenamiento en “hidrógeno sólido”.

Producción de Hidrógeno

Se estudiaron una serie de materiales para su uso en electrolizadores como cátodos dispersos de base níquel-molibdeno en medios fuertemente alcalinos. Para ello se han sintetizado espinelas y perovskitas de estos metales buscando la estabilidad en zonas de franco desprendimiento de hidrógeno. Se muestra la caracterización electroquímica del material catódico en base níquel (Figura 1), el cual es sumamente susceptible a los programas de perturbación eléctrica para su respuesta a la producción de hidrógeno.

Figura 1: Voltagrama cíclico de superficie catalizadora de base níquel barrida entre -0.20 a 1.50 V a 0.10 V s^{-1} en KOH 1M.



El mismo estudio para materiales catódicos de base molibdeno muestra dos pendientes de Tafel para el desprendimiento del gas, características representativas del mecanismo en paralelo de dos pasos diferentes determinantes de la velocidad.

Para estos materiales se ha logrado mejores valores de densidad de corriente que con el material convencional de base platino que es el comercialmente utilizado, con la ventaja que el costo es menor por el uso de materiales menos nobles. La producción de hidrógeno con los catalizadores desarrollados de molibdeno es de 8 litros/min a 2 A/cm^2 de área real, con potenciales cercanos a -0.5 V . Estos valores son similares a los que usan platino como catalizador pero en este caso los costos son menores.

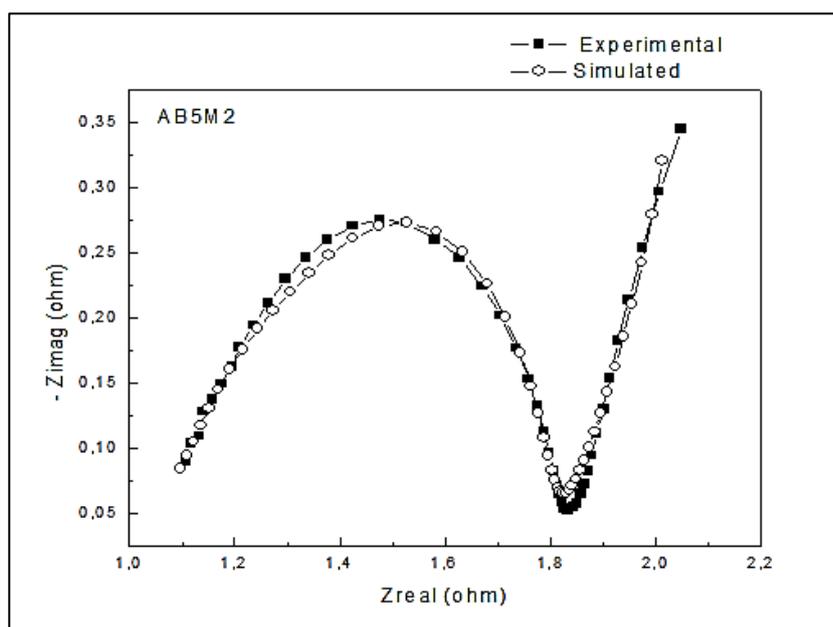
Almacenamiento de Hidrógeno

Para el almacenamiento como hidruros hemos conseguido materiales de mejor capacidad de almacenamiento que el clásico hidruro de magnesio o niqueluro de lantano por medio de la introducción de molibdeno en lugar de manganeso. Este tipo de material ha sido introducido de forma de aumentar la capacidad de carga/descarga manteniendo las propiedades mecánicas inalteradas, que con magnesio no es posible. Para ello se utilizaron dos tipos de aleaciones, AB5 y AB2, de estructura compleja fabricadas en horno de arco eléctrico y activado electroquímicamente por ciclado múltiple de corriente (galvanodinámico).

El estudio de la distribución de energía muestra que los comportamientos para el almacenamiento a altos regímenes de descarga es variable según la naturaleza del material. Todas las muestras presentan una disminución en la capacidad de descarga con el aumento de la corriente de descarga, siendo la aleación AB5 la muestra que presenta mejor comportamiento y por tanto mejores propiedades electrocatalíticas.

En la Figura 2 se presenta el diagrama de Nyquist de espectroscopía de impedancia electroquímica (realizadas a un estado de carga del 50 %). Cada espectro consta de un semicírculo muy pequeño para alta frecuencia (no observable para la representación global), uno grande en la región de frecuencia intermedia y una línea recta en la región de baja frecuencia. El semicírculo pequeño representa la resistencia de contacto entre las partículas de aleación y el material conductor, el semicírculo grande es atribuido a la resistencia de transferencia de carga (transferencia electrónica en la superficie de la aleación) y la línea recta representa la impedancia de Warburg (proceso de difusión del hidrógeno en la aleación). La presencia de dos semicírculos se corresponde con dos constantes de tiempo diferentes. La resistencia de transferencia de carga es menor para la muestra AB5, lo cual concuerda con los resultados para el desprendimiento.

Figura 2: Diagrama de Nyquist a circuito abierto para aleaciones AB5 ($\text{LaNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Mo}_x\text{Al}_{0.3}$) con molibdeno en KOH 6 M

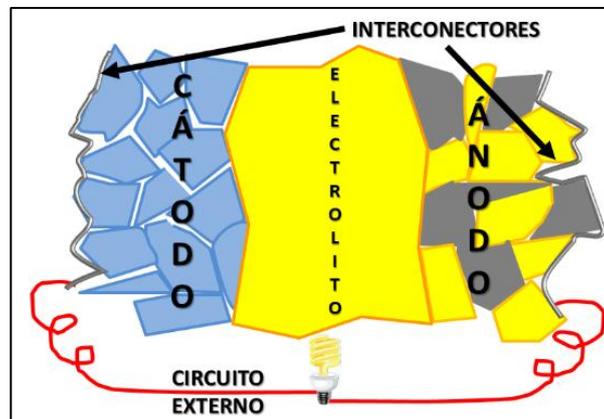


Desarrollo de Celdas Combustibles de Óxido Sólido (SOFC) con tecnología nacional. Parte I: Diseño y evaluación de nuevos Cátodos y pares Cátodo-Electrolito para SOFCs

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 51

Una Celda de Combustible de Óxido Sólido (SOFC por su sigla en inglés) es un sistema de transformación de la energía almacenada en un combustible directamente a energía eléctrica a partir de un par de reacciones electroquímicas de oxidación de combustible y reducción de comburente. Es una forma eficiente de generación de energía a partir de hidrógeno o hidrocarburos volátiles que al menos duplican en eficiencia a los sistemas de generación térmica (motores de combustión o usinas termoeléctricas) basados en el mismo combustible, pudiendo hasta triplicar la eficiencia si se combina con un sistema de recuperación térmica y/o una turbina a la salida de la celda.

Figura 1: Esquema de una SOFC



Las SOFCs pueden ser utilizadas para generación energética tanto en sistemas estáticos (de alta potencia) como móviles (de media y baja potencia) existiendo ya en el mercado, en etapas de prueba, dispositivos que proveen desde cientos de kW (para abastecimiento de industrias o pequeños centros poblados) hasta mW (para la carga de dispositivos electrónicos). Las SOFCs son, además, la tecnología más adecuada para la transición a la economía del hidrógeno del futuro (no disponible en forma económica en el corto plazo) ya que son capaces de funcionar con ambos tipos de combustibles (hidrocarburos e hidrógeno) sin modificaciones sustantivas, por lo que la tecnología a introducir seguirá vigente en el largo plazo.

Las SOFCs están constituidas por un ánodo donde se produce la oxidación de combustible, un cátodo donde se produce la reducción del comburente, un electrolito que actúa como aislante eléctrico, conductor iónico y barrera frente al pasaje de los gases y el sistema de interconexión eléctrica exterior que transporta electrones del ánodo al cátodo para cerrar un circuito eléctrico. Los electrones son provistos por el combustible que se oxida y viajan a través del ánodo al circuito exterior de la celda generando trabajo eléctrico útil para uso instantáneo o la carga de acumuladores. Los electrones son luego recibidos por el cátodo donde reducen al combustible. El circuito eléctrico se cierra con transporte de aniones del cátodo al ánodo o cationes del ánodo al cátodo a través del electrolito (según el tipo de celda). Los electrodos, además de conducir la corriente e iones deben ser capaces de catalizar las reacciones electródicas. Lo que diferencia a las SOFCs de otras celdas de combustible es que los tres componentes ánodo, cátodo y

electrolito son óxidos complejos (materiales cerámicos) cuyas propiedades electroquímicas se activan a altas temperaturas por lo que estas celdas de combustible deben operar entre 500 y 1000 °C.

La principal dificultad que presenta la preparación de SOFCs es encontrar materiales química y mecánicamente compatibles cuyas interfaces interconector-cátodo-electrolito-ánodo-interconector sean estables de forma de que no haya reacción química que modifique las propiedades de los materiales ni se produzca rotura del contacto eléctrico con los cambios de temperatura que se producen durante la preparación y procesos de encendido y apagado de la SOFC.

Dependiendo del comportamiento de los materiales utilizados para la construcción de la celda (actividad catalítica, conductividad, etc.) estas pueden operarse a distintas temperaturas. Las celdas que operan encima de 800 °C se llaman de alta temperatura, las que operan entre 600 y 800 °C de temperatura intermedia (IT-SOFC) y las que operarían a menos de 600 °C (aún en fase de propuesta) se denominan de baja temperatura. La necesidad de reducir la temperatura de operación de la SOFC está relacionada con la posibilidad de diversificar los materiales componentes (muy pocos materiales resisten operación continua por encima de 800 °C en las condiciones de la celda), incluir nano partículas en los electrodos (las nanopartículas son inestables encima de 800 °C) y reducir los costos de los materiales de soporte e interconectores de la celda (no hay aceros tolerantes a la operación en atmósferas reductoras por encima de 800 °C).

Figura 2: Preparación de celdas simétricas y Caracterización por espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)



Desarrollo del Proyecto

El proyecto, desarrollado entre Abril de 2011 y Setiembre de 2013 permitió primeramente la generación de infraestructura para el trabajo (instalación de un laboratorio de preparación y caracterización de materiales para SOFC), y la formación de personal joven con interés en la temática (realización del 1er Curso Uruguayo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido con participación de más de 15 estudiantes de Uruguay). El Ing. Quím. Santiago Vázquez comenzó su trabajo en SOFC a la vez que desarrolló parte de su formación de grado con una pasantía en la que estudió la posible aplicación en Uruguay de un sistema domiciliario de generación energética basado en IT-SOFCs que le valió la aprobación con la máxima calificación y será publicado

próximamente [1]. Adicionalmente al establecimiento de condiciones de trabajo y formación de profesionales en la temática (3 de los participantes del curso son estudiantes de posgrado o de grado avanzado trabajando en SOFCs) se realizaron los primeros trabajos de preparación y caracterización de cátodos nanoestructurados para SOFC de temperatura intermedia (IT-SOFC) utilizando un nuevo método de síntesis y se caracterizaron los materiales en cuanto a su estructura y comportamiento electroquímico, encontrándose materiales muy prometedores para futura aplicación.

Algunos de los principales resultados alcanzados son la preparación y caracterización de los materiales $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ que fue preparado en forma de nanopartículas de ~40 nm y depositado en un electrolito de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ también preparado en el laboratorio obteniéndose una celda simétrica que permitió determinar que la actividad del cátodo a temperaturas entre 600 y 800 °C es mejor que otras reportadas para el mismo material. Este trabajo está en vías de publicación [2].

Adicionalmente se han propuesto materiales no caracterizados hasta el momento de fórmula general $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ (A=Ba, La, Pr, Nd y Sm) obteniéndose también resultados muy promisorios que están siendo compilados en un manuscrito que se enviará a publicar a la brevedad [3].

El éxito de este proyecto ha dado lugar a la financiación de su continuación: “Desarrollo de Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia (IT-SOFC) con tecnología nacional. Parte II: Diseño, preparación y evaluación de nuevos Ánodos y pares Ánodo-Electrolito para IT-SOFCs” con la participación de varios estudiantes del grupo que se está desarrollando en este momento, desde marzo de 2014 hasta febrero de 2016.

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido financiado por Agencia Nacional de Investigación e Innovación, Espacio Interdisciplinario de la Universidad de la República (beca de iniciación S. V.) y PEDECIBA.

Referencias.

- [1] Vázquez, S., Díaz, V., Corengia, M., Suescun L. “Modelado de una Celda Combustible de Óxido Sólido (SOFC) para uso residencial” Revista Ingeniería Química, 2014. En prensa.
- [2] Vázquez, S., Basbus, J., Soldati, A. L., Napolitano, F., Serquis, A., Suescun, L. “Improved activity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ cathode material for IT-SOFC prepared by a modified combustion route” Enviado Journal of Power Sources 2014, POWER-D-14-02561.
- [3] Vázquez, S., Basbus, J., Davyt, S., Soldati, A. L., Serquis, A., Faccio, R., Suescun, L., “ $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ synthesized by gel combustion for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells” En preparación para ser Enviado a Journal of Power Sources.

Responsable Técnico: Leopoldo Suescun Pereyra

Equipo Técnico: Leopoldo Suescun, Santiago Vázquez, Sebastián Davyt.

Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República.

Posibilidades del uso de la ceniza de bagazo de caña, como adición al cemento Pórtland

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 45

Uno de los desafíos de nuestro tiempo es avanzar en la construcción de alternativas de desarrollo sostenible, que implica en el campo de los materiales de construcción, investigar en la búsqueda de reducir la huella ecológica de los insumos, el consumo energético y la generación de CO₂ de los procesos. El cemento Portland es uno de los principales materiales de construcción, siendo responsable, según el IPCC por 7% de las emisiones de dióxido de carbono en el mundo. De esta forma el estudio sobre la sustitución parcial del cemento por residuos agroindustriales, es una interesante alternativa para aportar a la reducción del consumo energético y el impacto medio ambiental. La Ceniza de Bagazo de Caña (CBC) está compuesta mayoritariamente por dióxido de sílice, la cual dependiendo de las condiciones de quema y granulometría, puede desarrollar actividad puzolánica, lo que puede generar mejoras en el desempeño de morteros y hormigones. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la potencialidad del uso de la CBC como adición mineral activa al cemento Portland y la caracterización de Cementos Portland Puzolánicos (CPP), con diferentes tenores de sustitución por las CBC seleccionadas. La CBC usada, es un residuo de la caldera de cogeneración energética del ingenio de ALUR, en Bella Unión, Departamento de Artigas, Uruguay. El trabajo experimental se basó en la caracterización de la CBC "in natura", el mejoramiento de la misma, mediante calcinación complementaria y molienda, su caracterización como material puzolánico y la caracterización de cemento con distintos porcentajes de sustitución por CBC, como CPP. Se realizaron ensayos químicos, físicos, mineralógicos y de observación a nivel de micro estructura mediante microscopia electrónica de barrido. Los resultados mostraron que la CBC presenta un alto porcentaje de dióxido de sílice en estado amorfo y confirmaron la actividad puzolánica de la CBC. Las principales conclusiones a las que se arribaron, muestran que es viable la utilización de la CBC como adición mineral activa, en sustitución parcial del cemento, mediante su mejoramiento por calcinación complementaria y molienda. Los cuerpos de prueba con contenido de sustitución de hasta el 25% cumplen con todos los requerimientos normativos UNIT para CPP; constatándose para sustituciones del 5% un leve aumento de la resistencia.

Palabras clave: Residuos agrícolas, Cemento, Puzolanas, Adición, Sustentabilidad, Materiales.

Responsable Técnico: Ariel Sergio Ruchansky Lemes

Equipo Técnico: Ruchansky¹, A. Borges Masuero², G. Rodriguez de Sensale³

¹ Instituto de la Construcción, Facultad de Arquitectura, Universidad de la República.

e-mail: <mailto:ariel.ruchansky@gmail.com>

² Norie, Universidade Federal de Rio Grande do Sul.

e-mail: <mailto:angela.masuero@ufrgs.br>

³ Instituto de la Construcción, Facultad de Arquitectura, Universidad de la República.

e-mail: gemma@farq.edu.uy

**Estudios Prospectiva, Estudios
Disponibilidad y Viabilidad de
Uso del Carbón, Desarrollo de
Herramientas, I+D Tecnologías**

Mejoras a la plataforma de Simulación de Sistemas de Energía Eléctrica – SimSEE

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 18

Introducción



La vida es una trayectoria que exige permanentemente tomar decisiones con información incompleta. La intuición es la que nos ayuda a completar la falta de información y la intuición sólo es posible con el ejercicio que nos permite el probar y aprender los comportamientos y reacciones de las diferentes partes del universo. Un simulador de un sistema es nada más ni nada menos que una herramienta para ejercitar y lograr el conocimiento y capacidad de intuición que de otra forma sería muy costosa.

SimSEE es una plataforma de software desarrollada con el propósito de facilitar la construcción de simuladores de Sistemas de Energía Eléctrica (SEE). Este tipo de herramienta permite ensayar (simular) el comportamiento del SEE frente a diferentes escenarios futuros de cualquiera de las variables captadas en el modelo. Solo a modo de ejemplo el modelo permite ensayar diferentes políticas de uso de los recursos del sistema (agua en los embalses, uso de fueloil, gasoil, etc.) en horizontes de tiempo a futuro, considerando el conjunto de incertidumbres (lluvias, variaciones de precios de combustibles, crecimiento de la demanda, etc.) y determinar así la Política Óptima de uso de los recursos y/o cuál es la estrategia óptima en cuanto a las inversiones a realizar a futuro para tener los recursos necesarios para abastecer la demanda eléctrica.

SimSEE fue desarrollado en el Instituto de Ingeniería Eléctrica (IIE) de la Facultad de Ingeniería (FING) en el marco del proyecto PDT 47/12 durante los años 2006 y 2007.

El proyecto ANII-FSE-2009-18 financiado por el Fondo Sectorial de Energía de la ANII durante los años 2011 y 2012 introdujo la serie de mejoras que se describen en el resto de este documento. El proyecto se llevó a cabo en el Instituto de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República Oriental del Uruguay.

Participaron de la ejecución del proyecto: Enzo Coppes, Federico Barreto, Carlos Tutté, Fernanda Maciel, Marcelo Forets, Eliana Cornalino, Milena Gurín Añasco, María Cristina Álvarez, Felipe Palacios, Daniel Cohn y Ruben Chaer (Responsable científico del proyecto).

La Memoria final del proyecto se encuentra disponible en la dirección web: http://iie.fing.edu.uy/simsee/biblioteca/anii_fse_2009_18/memoria_fse_2009_18_MejorasSimSEE.pdf

A continuación se describen brevemente las principales mejoras implementadas durante la ejecución del proyecto.

Política Óptima de Operación con Aversión al Riesgo.

Se implementó un algoritmo de Optimización Dinámica Estocástica que permite el cálculo de la Política Óptima de Operación con consideración del Riesgo de Costos además del valor esperado. El algoritmo permite indicar el grado de aversión al riesgo como un Coeficiente de Aversión al Riesgo (CAR) que puede fijarse en valores entre 0 (cero) y 1 (uno). Un coeficiente de CAR=1

indica que se busque la política que minimiza el Máximo costo de operación un valor de $CAR=0$ indica que se busque la política que minimiza el valor esperado del costo de operación sin importar el valor del máximo. Valores intermedios implica una ponderación entre ambos criterios.

Este módulo fue utilizado para el trabajo:

<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=6319144>

Modelado de la red eléctrica para el despacho de la Generación Distribuida.

Las restricciones impuestas por la red eléctrica implican que muchas veces sea necesario utilizar un recurso de generación que no es el más económico en cuanto a su costo directo, pero que es el único posible por las restricciones impuestas por la red. A modo de ejemplo puede ser necesario prender un generador a gasoil (caro) en la punta de un sistema radial si la línea no es capaz de llevar toda la potencia demandada.

El módulo desarrollado integra SimSEE con el programa de flujo de cargas FLUCAR obtenido así un optimizador/simulador que optimiza el costo total de generación teniendo en consideración las restricciones impuestas por la red eléctrica.

Este módulo fue utilizado para la realización del trabajo:

http://iie.fing.edu.uy/publicaciones/2013/CCFRE13/ELAEE2013p383_COPPESetal_FlucarSimSEE.pdf

Desarrollo de una plataforma de Optimización Distribuida de Funciones de Alto Costo de evaluación.

Utilizando SimSEE como simulador, es posible evaluar el costo total de operación del sistema con diferentes variaciones. A modo de ejemplo, dado un escenario de crecimiento futuro de la demanda eléctrica (por ejemplo del 2020 al 2050) es posible simular el sistema y calcular su costo de operación con diferentes combinaciones de expansión del parque generador. Cada simulación demora en una computadora de escritorio del orden de 5 minutos lo cual puede ser razonable para realizar un conjunto reducido de pruebas pero se considera a esos 5 minutos un "alto costo de evaluación" si la cantidad de simulaciones a realizar es muy grande. El caso de determinar la combinatoria de inversiones óptimas para cubrir la expansión es un ejemplo en el que se precisan muchas evaluaciones (decenas de miles) para lograr encontrar el mejor plan de inversiones. El módulo desarrollado permite buscar el óptimo de un problema en base a técnicas de Programación Genética usando para ello el equipo de computación de alta performance de FING. Este equipo dispone del orden de 400 nodos de cálculos. Esa red de nodos (computadores) se distribuyen el trabajo de explorar las combinatorias y van buscando entre todos aquella de menor costo.

Este módulo fue utilizado para la determinación de la expansión eólica de Uruguay en el trabajo:

<http://iie.fing.edu.uy/publicaciones/2010/CC10/CC10.pdf>

Implementación de la versión distribuida de SimSEE para cálculo distribuido en red de computadoras.

Se implementó una versión distribuida de SimSEE que puede utilizarse para ejecutar una simulación ya sea distribuida en una red de computadoras puestas al servicio de SimSEE o en una misma computadora utilizando los diferentes núcleos de cálculo disponibles.

Módulo de cálculo de emisiones de CO2 del sistema eléctrico.

Se implementó módulo que permite el cálculo de las emisiones de CO2 del sistema y de los diferentes generadores especialmente diseñado para la evaluación de Mecanismos de Desarrollo Limpio. Este módulo fue utilizado en el trabajo: http://ie.fing.edu.uy/publicaciones/2013/MCV13/ELAEE2013p380_MACIEL_CHAER_CO2.pdf

Responsable Técnico: Ruben Antonio Chaer Ríos

Equipo Técnico: Enzo Coppes, Federico Barreto, Carlos Tutté, Fernanda Maciel, Marcelo Forets, Eliana Cornalino, Milena Gurín Añasco, María Cristina Álvarez, Felipe Palacios, Daniel Cohn. y Ruben Chaer

Instituto de Ingeniería Eléctrica – Facultad de Ingeniería – UdelaR

Supercondensadores a partir de materiales carbonosos para almacenamiento de energía

Proyecto ANII – FSE – 2009 – 09

Introducción

Supercondensadores: descripción, importancia y desafíos.

Los supercondensadores (también conocidos como condensadores electroquímicos o ultracondensadores) son un tipo de condensador eléctrico con una capacidad eléctrica muy superior a cualquier otro tipo de condensador. En su constitución básica, están formados por dos electrodos (separados entre sí por un aislante eléctrico) y un electrolito iónico. Los electrodos están compuestos por el material activo (participa activamente en la acumulación de energía), una sustancia aglomerante (su agregado puede ser necesario para darle resistencia estructural al electrodo) y un mejorador de la conductividad eléctrica (se agrega cuando el material activo presenta baja conductividad). Por su alta capacidad eléctrica, estos dispositivos pueden usarse como acumuladores de energía eléctrica con aplicaciones en vehículos eléctricos, plantas de generación eléctrica basadas en energías renovables, pilas de combustibles y otros. La ventaja fundamental de los supercondensadores con respecto a las baterías, es que estos pueden entregar y recargar energía a mayor velocidad y presentan una elevada ciclabilidad (mayor número de ciclos de carga y descarga del dispositivo a lo largo de su vida útil). Además, en algunos casos, los supercondensadores tienen un menor costo y efectos medioambientales negativos. El principal desafío se focaliza en aumentar la densidad de energía del dispositivo.

Materiales de carbono para electrodos de supercondensadores.

Los materiales de carbono han sido muy estudiados y empleados como electrodos en supercondensadores. Estos materiales resultan muy atractivos para esta aplicación debido a sus buenas características, entre las que se pueden destacar las siguientes: disponibilidad en diferentes formas (fibras, tubos, gránulos y otros), alta superficie específica asociada a una adecuada distribución de poros, alta conductividad eléctrica, buena resistencia a la corrosión, fácil procesado para la obtención de electrodos, relativamente baratos, etc. En estos materiales, además de la doble capa electroquímica, la acumulación de carga se puede dar mediante reacciones pseudocapacitivas asociadas a los grupos funcionales presentes en la superficie del material, especialmente los grupos funcionales oxigenados y/o nitrogenados.

En Uruguay, la biomasa proveniente de la madera y sus residuos es muy abundante, estimándose que para el período 2012-2020 se generarán entre 1.2 y 1.8 millones de metros cúbicos de residuos forestales por año. Por su rápido crecimiento y adaptabilidad, el *Eucalyptus* es el árbol más plantado en Uruguay. Una forma de valorizar la madera y desechos derivados de la utilización de estos árboles, es la de emplearlos como materia prima en la producción de carbón activado para ser utilizado como material activo de electrodos de supercondensadores. Al comienzo de este proyecto, no existía en el Uruguay, ningún tipo de investigación en el área de los supercondensadores. La tesis doctoral del Lic. Cuña y el proyecto dirigido por el Prof. Tancredi, permitieron la formación de recursos humanos y la adquisición de equipamientos, necesarios para la apertura y el desarrollo de esta nueva línea de investigación en nuestro país.

Objetivos del proyecto

En este proyecto, se prepararon diferentes tipos de carbones activados en polvo y monolitos de carbón, a partir de madera *E. grandis*. Se correlacionaron los parámetros de preparación y las propiedades químicas y texturales de los materiales de carbono obtenidos, con sus propiedades eléctricas y electroquímicas desde el punto de vista del uso como material activo de electrodo de supercondensadores. Se estudió el efecto de la anisotropía de la madera en las propiedades texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos obtenidos.

Principales resultados y conclusiones

Se prepararon carbones vegetales a partir de madera de *E. grandis* mediante diferentes condiciones de activación (temperatura máxima y tiempo de activación, método de activación, etc.). La conductividad eléctrica de los carbones obtenidos estuvo comprendida entre 10^{-8} - 10^{-1} S cm^{-1} , mostrando una fuerte dependencia con la temperatura máxima de preparación, especialmente entre 500 y 700 ° C. Los valores de capacidad eléctrica específica en electrolito ácido, alcanzaron los 203 F g^{-1} . El máximo se obtuvo para el carbón preparado mediante activación química con ZnCl_2 a 900 °C seguido de oxidación química con solución acuosa de ácido nítrico. En este carbón se logró conjugar una alta superficie específica (asociada a una mayor capacidad eléctrica debida a la doble capa) y un alto contenido de grupos funcionales oxigenados (mayor capacidad eléctrica debida al fenómeno pseudocapacitivo). Las máximas densidades de energía y potencia de estos carbones fueron de 30 Wh kg^{-1} y 900 W kg^{-1} respectivamente.

Los monolitos de carbón se prepararon mediante pirolisis y activación de piezas de madera *E. grandis*. Las piezas de madera fueron obtenidas a partir de diferentes cortes, a lo largo de la dirección transversal y a lo largo de la dirección longitudinal del tronco del árbol. Las propiedades texturales, eléctricas y electroquímicas de los monolitos, está fuertemente influenciada por la anisotropía de la madera precursora. Los monolitos con mejores características para su uso como material de electrodo de supercondensadores, fueron los preparados mediante activación con CO_2 . Si se comparan los diferentes tipos de corte, con el corte transversal se obtienen monolitos con mayor conductividad eléctrica (hasta 27 S cm^{-1}) y capacidad eléctrica específica (hasta 260 F g^{-1}). Sin embargo, la mayor capacidad volumétrica (90 F cm^{-3}) se determinó un monolito de carbón activado, obtenido a partir de un corte longitudinal. La densidad de energía acumulada por los monolitos alcanza valores superiores a los obtenidos para los carbones en polvo, 36 Wh kg^{-1} y 12 Wh L^{-1} , con una potencia eléctrica de hasta 2181 W kg^{-1} y 783 W L^{-1} .

Agradecimientos

Proyectos ANII PR_FSE_2009_1_09 y MAT 2011-25198, MP 1004 por su apoyo financiero. Agencias AECID y ANII por las becas otorgadas a Andrés Cuña. Al PEDECIBA de Uruguay, y a MINECO por un contrato R&C otorgado a Violeta Barranco.

**Los resultados presentados forman parte de la tesis doctoral del Lic. Andrés Cuña e-mail: acuna@fq.edu.uy.*

Responsable Técnico: Néstor Alcides Tancredi Mogliazza

Equipo Técnico: Andrés Cuña^{1*}, José María Rojo², Juan Bussi¹, Violeta Barranco², Angie Quevedo¹, Mauricio Gabus¹, Nestor Tancredi¹ (e-mail: nestor@fq.edu.uy)

Métodos ópticos para el estudio de emisiones gaseosas generadas en la operación de centrales térmicas

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 26

El desarrollo de métodos ópticos basados en la espectroscopia de absorción óptica diferencial (DOAS) es una herramienta básica para el estudio de la física y la química de la atmósfera con el fin de hacer predicciones sobre el clima y la calidad del aire con mayor precisión. En esta charla repasaremos nuestra investigación financiada por el FSE-2009 para estudiar las emisiones de contaminantes a la atmósfera y mostraremos nuevos avances de la imagenología espectroscópica.

En el marco del Proyecto ANII se trabajó sobre dos métodos para cuantificar las emisiones gaseosas, basados en la espectroscopia de absorción óptica diferencial DOAS. Como fuente de luz se utilizó exclusivamente la radiación solar de difusa y como objeto de estudio del Proyecto nos centramos en las emisiones de la Central Térmica Batlle, localizada en la bahía de Montevideo.

Logramos conformar una extensa base de datos de espectros tomados desde una plataforma móvil y desde distintos puntos fijos. Por otro lado, UTE, la empresa responsable de la Central Térmica, nos facilitó información relativa a la cantidad de energía generada y al combustible utilizado lo cual nos permitió validar nuestros resultados con los estimados a partir de ésta información.

Como ejemplo de las actividades realizadas, mostramos la imagen obtenida desde una plataforma móvil. En este caso, las medidas fueron acompañadas por los datos de un GPS y la dirección de observación fue cenital. Básicamente nuestro análisis se centró en las medidas de las columnas de los gases SO_2 y NO_2 que tienen absorciones importantes en la región ultravioleta y visible respectivamente. De esta forma surgieron mapas en donde se visualizan los tramos en donde el instrumento pasó por debajo de la emisión gaseosa.

Figura 1: SO_2 emission

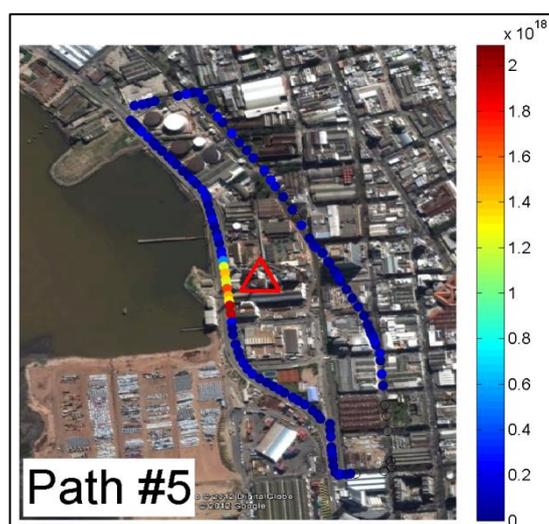
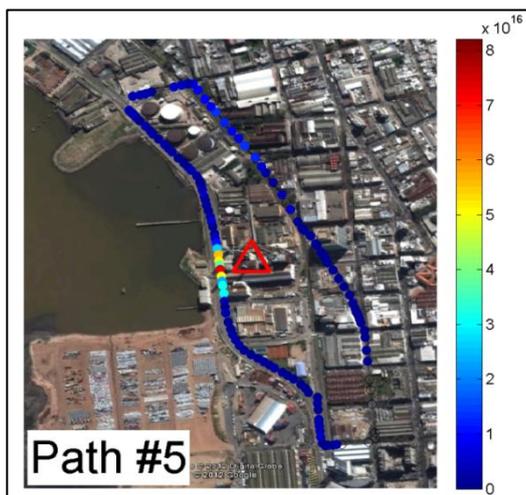


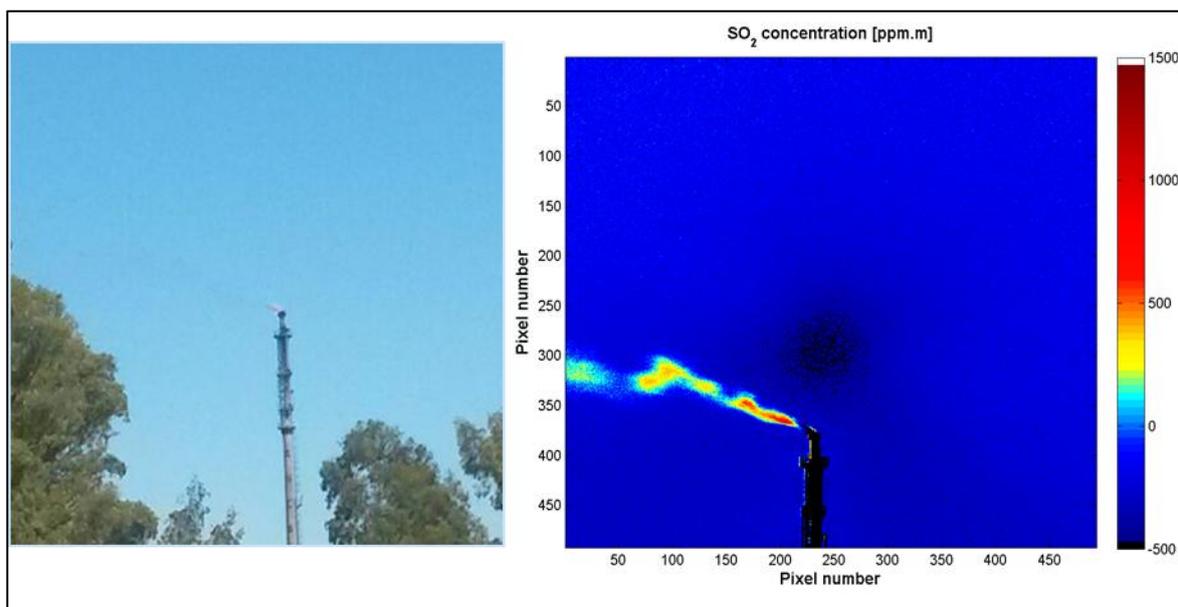
Figura 2: NO2 emission



Otro desarrollo importante que ha surgido a continuación del Proyecto FSE-ANII es la generación de imágenes espectroscópicas que permiten “visualizar” y cuantificar los gases emitidos por las chimeneas y otras fuentes. En efecto, la mayoría de los gases traza resultantes de procesos de combustión son transparentes y difíciles de detectar. Una forma de superar este problema es utilizar dos cámaras sensibles al UV para cuantificar las emisiones de chimeneas industriales.

Las imágenes son tomadas de forma simultánea en dos longitudes de onda diferentes. Luego, estas imágenes se comparan y se procesan usando técnicas de espectroscopia de absorción óptica diferencial para visualizar y cuantificar las emisiones de chimeneas industriales (y otras fuentes como barcos, volcanes, etc.). En la Figura abajo se muestra una foto de una de las chimeneas de la planta La Teja de ANCAP (foto izquierda) y su correspondiente imagen espectroscópica mostrando la emisión de SO₂ (foto a la derecha).

Figura 3: Planta La Teja ANCAP y su emisión de SO₂



Responsable Técnico: Erna Martha Frins Pereira

Equipo Técnico: Erna Frins, Nicolás Casaballe, Matías Osorio, Gastón Belsterli y Javier Ramos
 Instituto de Física - Facultad de Ingeniería - UdelaR

Prospección del subsuelo basada en métodos geofísicos en sectores continentales de potencial existencia de hidrocarburos

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 50

INGESUR SRL es una joven empresa de consultoría uruguaya, reconocida por la calidad técnica y especificidad de sus trabajos.

En el año 2009 se encontraba al inicio del desarrollo de su área de prospección geofísica (investigación del subsuelo a partir de mediciones mayormente desde la superficie terrestre), basándose para ello en la formación y experiencia de su personal, resultado mayormente de estudios de posgrado en el exterior.

En dicha fecha, con tan solo dos años de existencia, presenta el presente proyecto para la investigación del subsuelo en búsqueda de hidrocarburos, el que debería ser coordinado por ANCAP (quien definiría las áreas y sitios de investigación). Como referencia, es de destacar que para dicha fecha no existían trabajos en curso de exploración de hidrocarburos en tierra en Uruguay.

El proyecto buscaba dos objetivos generales, por un lado generar información y conocimiento para la evaluación del potencial de presencia de hidrocarburos en áreas continentales de nuestro país; y por otro posicionar a INGESUR SRL como actor y referente regional en la prestación de servicios de prospección Geológico-Geofísica para la búsqueda de hidrocarburos onshore.

Asimismo, de forma particular se pretendía: incorporar equipamiento (para la realización de sondeos magnetotelúricos con una capacidad de alcanzar una profundidad de investigación de varios kilómetros); incrementar el conocimiento y experiencia de técnicos nacionales (de la empresa y ANCAP) en la prospección de hidrocarburos; incorporar herramientas avanzadas de procesamiento, análisis e interpretación de la información generada.

El cierre del proyecto (el cual fue ejecutado en el periodo 2011-2013) mostró un cumplimiento total de los objetivos trazados (cualitativos y cuantitativos), aunque a un costo algo superior a lo previsto (lo cual fue cubierto por INGESUR SRL), alcanzándose finalmente unos 120.000 U\$S por lado.

La principal técnica utilizada en la generación de información del subsuelo, sondeos magnetotelúricos (MT), se basa en la medición en superficie de los campos eléctrico y magnético resultantes de las corrientes electromagnéticas que fluyen naturalmente en nuestro planeta. La profundidad de investigación es inversa a la frecuencia, siendo por tanto menor frecuencia - mayor profundidad y viceversa. La técnica registra mediciones en el intervalo de frecuencias entre 10.000 y 0,0001 Hz (siendo desde decenas de metros a más de diez kilómetros).

Las fuentes que generan estos campos están asociadas principalmente a los fenómenos de interacción entre el viento solar y la magnetosfera de la Tierra y por otro a las descargas de tormentas eléctricas.

Un sondeo MT implica la medición en un sitio durante horas a días del campo magnético (en sus tres componentes) y del eléctrico (sus dos componentes). Las señales son muy débiles, siendo

por tanto necesario equipos muy sensibles los que a su vez son afectados por múltiples interferencias.

Una vez obtenida esta información puntual, se realiza un procesado numérico, el cual se basa en un complejo marco teórico, para lo cual se debe disponer de software específico y computadoras de gran velocidad. Tras dicha operativa se obtiene (para cada sitio) dos series de datos de resistividad eléctrica del subsuelo en función de la frecuencia de medición, y varios parámetros que aportan información de relevancia, por ejemplo de discontinuidades cercanas.

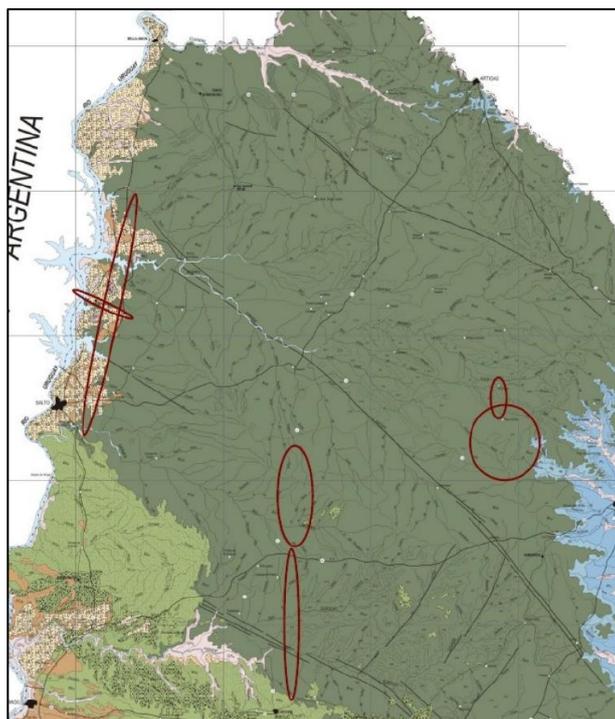
Un nuevo procesamiento permite obtener un perfil de resistividad eléctrica en función de la profundidad para el sitio investigado. Asimismo, el análisis conjunto de varios de estos sondeos puntuales permite realizar secciones electro-resistivas bidimensionales (a modo de cortes) del subsuelo, e inclusive modelos 3D.

Al conocer características (Ej. Resistividad eléctrica) de las rocas del subsuelo (Ej. Basaltos, areniscas, basamento cristalino, etc.), los resultados obtenidos ya sea a nivel de sondeos o de secciones pueden asociarse a litologías.

Finalmente, se puede desarrollar una interpretación geológica que involucre toda la información disponible (Ej. Sondeos MT, conocimiento de la cuenca -en particular sus unidades, evolución, cartografía estructural, perforaciones-, indicadores), obteniéndose una serie de sondeos o secciones geológicas interpretativas del subsuelo en el sitio o sección bajo estudio.

El área de trabajo seleccionada por ANCAP incluyó seis sectores (Salto-Belén, Constitución, Cañas, Pepe Núñez, Quintana, y "tercer sector"), las cuales se encuentran en los departamentos Tacuarembó, Salto y Paysandú. Allí se realizaron unos 120 sondeos. Pepe Núñez fue el sector de mayor densidad, donde se hizo casi la mitad de las mediciones MT así como magnetometría.

Figura 1: Localización de los seis sectores de estudio seleccionados

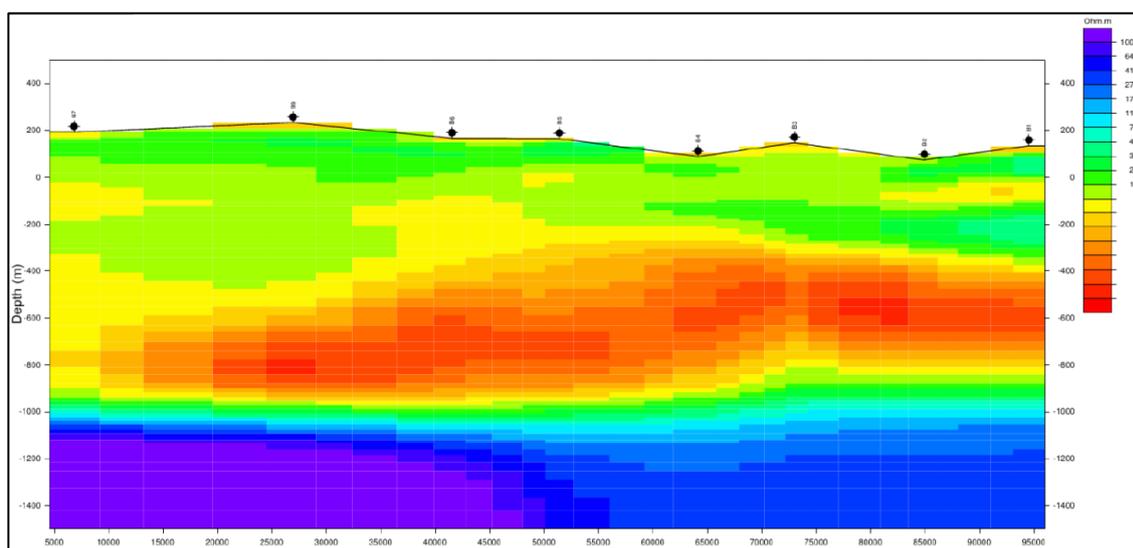


Tras el procesamiento de las series de tiempo obtenidas en cada sitio, como primer paso se realizó un análisis de las curvas y una interpretación de tipo unidimensional, en todos aquellos puntos donde fue posible. Ello permitió por un lado determinar espesores de las litologías existentes en los sitios investigados, así como identificar presencia y características de estructuras geológicas cercanas.

Posteriormente, se realizaron 17 secciones 2D en los sectores de interés, siendo mayormente perpendiculares a las principales estructuras geológicas existentes.

Los resultados mostraron una cuenca geológica de 400m a más de 3500m de espesor, fuertemente afectada por estructuras geológicas (varias no cartografiadas). Se determinó el espesor de distintas unidades, así como sus características y sus variaciones laterales, en especial a través de las secciones 2D (las que superaron conjuntamente los 500km de largo).

Figura 2: Ejemplo de sección 2D



Los resultados mostraron una cuenca geológica de 400m a más de 3500m de espesor, fuertemente afectada por estructuras geológicas (varias no cartografiadas). Se determinó el espesor de distintas unidades, así como sus características y sus variaciones laterales, en especial a través de las secciones 2D (las que superaron conjuntamente los 500km de largo).

Los sondeos y secciones, así como su interpretación geológica permiten brindar datos concretos de la cuenca geológica, sus unidades, estructuras, y su evolución. Este conocimiento se entiende de enorme relevancia para que ANCAP (u otro interesado futuro) utilice en su búsqueda de hidrocarburos en el onshore Uruguayo. De hecho, han sido considerados para la campaña de perforaciones que ANCAP ha desarrollado posteriormente.

Es de destacar que dichos resultados fueron obtenidos por técnicos nacionales a una fracción del costo que tendría si se hubiera contratado en el ámbito privado y mucho menor si fuera una empresa internacional.

Más allá de los resultados técnicos obtenidos, el proyecto permitió conformar un amplio grupo técnico con capacidad y experiencia de planificar, ejecutar, e interpretar con solvencia distintas técnicas de prospección geofísica, las que no se dictan en Uruguay. Asimismo, permitió un

adecuado intercambio técnico con ANCAP, potenciando el alcance del trabajo y la generación de conocimiento y experiencia de sus técnicos, en claro beneficio mutuo.

En vista de esta carencia de formación nacional indicada, en 2013, INGESUR SRL brindó de forma gratuita un curso de prospección geofísica en el marco del VII Congreso Uruguayo de Geología, e incluyó becas completas para estudiantes.

La ejecución del proyecto ayudó significativamente a posicionar a INGESUR SRL como referente regional en la prospección geofísica profunda. Tras el proyecto, se realizaron en otras áreas (dentro y fuera de Uruguay) estudios similares en búsqueda de energía geotérmica, hidrocarburos o agua termal.

En suma, desde un punto de vista general, el proyecto culminó con resultados muy por encima de los previstos, desde muchos aspectos, el cual de modo simplificado se puede indicar que será un referente futuro en la materia.

Responsable Técnico: Ruben Fernando Pacheco Valerio
INGESUR SRL

Exploración de Hidrocarburos en las Cuencas del Offshore de Uruguay: Investigación y Evaluación Técnica y Económica de Recursos de Hidrocarburos Convencionales y No Convencionales

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 5

El presente proyecto pretendió (y creemos que lo logró de manera muy satisfactoria) incrementar el conocimiento del potencial hidrocarburífero de las cuencas sedimentarias del offshore de Uruguay (es decir, del margen continental), a partir del análisis de los datos que surgieron de los últimos relevamientos sísmicos y su integración con los antecedentes geológicos y geofísicos de las sucesivas campañas de exploración. Se hizo un fuerte énfasis en capacitación del más alto nivel de los cuadros técnicos jóvenes de ANCAP. Este proyecto fue concebido sobre la base de cuatro productos:

I) Geología y sismoestratigrafía del offshore sistemas petroleros

Se caracterizó la evolución tectónica, magmática y sedimentaria de las cuencas del *offshore* del Uruguay, con énfasis en la definición y caracterización de las secuencias depositacionales y definición de los potenciales sistemas petroleros. Una secuencia depositacional es un conjunto de estratos, de origen similar, limitados en la base y en el tope por superficies que marcan momentos de erosión o de no depositación. Por otro lado, un sistema petrolero es el conjunto de elementos y procesos indispensables para la formación de una acumulación de hidrocarburos. En este módulo se definieron grandes secuencias depositacionales para el *offshore* de Uruguay, así como varios sistemas petroleros especulativos. También se delinearon diferentes situaciones exploratorias (*plays*), materializados en prospectos o, en caso de datos limitados, *leads*.

II) Evaluación Técnico-Económica de Prospectos Convencionales y No Convencionales

Se realizó una evaluación técnico-económica de los prospectos del *offshore*, basándose en los datos disponibles en su momento y en los resultados alcanzados en este proyecto, con el objetivo de presentarlos a la industria petrolera exigiendo el valor óptimo por los mismos. Algunos escenarios analizados resultaron muy atractivos, con altos valores P₅₀ de Valor Medio Esperado. Los análisis de sensibilidad muestran que en líneas generales estos proyectos son fuertemente dependientes de los precios de los hidrocarburos así como de los volúmenes recuperables de hidrocarburos. La tajada de las empresas petroleras internacionales sería de un 35% en promedio (considerablemente menor a lo que ocurre en otras cuencas de frontera), lo que demuestra lo ventajoso para el Estado Uruguayo de los Contratos firmados como resultado de la Ronda Uruguay II.

III) Evaluación del Recurso Hidratos de Gas y Gas Libre Asociado en el Offshore

Se evaluaron los hidrocarburos no convencionales (hidratos de gas y gas libre) presentes en el margen continental de Uruguay, entendiéndose que una mejor comprensión de estos recursos con los que cuenta Uruguay resulta fundamental para definir una estrategia a mediano y largo plazo en el campo energético nacional. Los hidratos de gas (sólidos cristalinos formados a altas presiones y bajas temperaturas) son recursos no convencionales, que almacenarían gran parte de los reservas mundiales de hidrocarburos (fundamentalmente metano). Su explotación plantea

desafíos tecnológicos y económicos, por lo que pueden considerarse recursos estratégicos. En el *offshore* de Uruguay se mapeó una extensa área de probable ocurrencia de hidratos, estimándose el valor medio de volumen de gas recuperable (considerando sólo el almacenado en los hidratos) en 144 tcf (trillones de pies cúbicos). Se identificaron 7 sitios para realizar muestreo de hidratos de gas.

IV) Formación y Especialización de Recursos Humanos en el área de Exploración y Producción.

Se dio especial énfasis a la capacitación de ingenieros y geólogos jóvenes que participaron en los productos I, II y III, en una estrategia basada en:

- a. Cursos de especialización (dictados en Buenos Aires, Mendoza y Houston), que abarcaron temas tan diversos como registros de pozo, geofísica básica, paleogeomorfología decisiones estratégicas en la industria del petróleo, análisis de riesgo y evaluación de prospectos.
- b. Consultorías, en el marco de las cuales el experto en hidratos de gas Arthur Johnson trabajó durante una semana, brindando además el taller “Gas Hydrates Fundamentals”.
- c. Visita de los profesores alemanes Dr. Tillmann Schwenk y Dr. Sebastian Krastel, quienes dictaron el curso “Seismic and acoustic imaging of sedimentary structures including hydrocarbon exploration end geohazard evaluation”.
- d. Asistencia a congresos, concretamente “7th International Conference on Gas Hydrates”, en Edimburgo. e) pasantías en la Universidad Estadual Paulista (UNESP).

Responsable Técnico: Héctor Barrett De Santa Ana Álvarez

Equipo Técnico: Ing. Quím. Santiago Ferro, Ing. Quím. Juan Tomasini, Ing. Quím. Pablo Gristo, Lic. Josefina Marmisolle, Lic. Bruno Conti, Ing. Elec. Pablo Rodríguez, Dra. Ethel Morales.

**Energía Hidráulica, Energía
Solar y Energía Eólica**

Generación hidroeléctrica en pequeña escala

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 - 08

Resumen. Se relevó los lugares del Uruguay en que puede existir la potencialidad de generar energía hidroeléctrica, en potencias por sitio entre 1 y 50 MW (Pequeñas Centrales hidroeléctricas, PCH).

Se consideraron los posibles aprovechamientos que menos impactos negativos presentarán desde el punto de vista ambiental y económico.

Se halló la potencia total que se podría instalar y la energía que se podría generar anualmente si en todos esos lugares se realizaran las obras correspondientes.

Como resultado adicional, quedó constituido un grupo de trabajo especializado, con posibilidades de realizar estudios de mayor alcance o mayor profundidad.

Se potenciaron, además, los cursos de grado y de posgrado que se dictan en Facultad de Ingeniería sobre turbinas y generación hidroeléctrica, y se están comenzando a desarrollar tesis de maestría en temas afines.

Selección de sitios. Se hizo un relevamiento exhaustivo, utilizando cartas geográficas, de los cursos de agua del país en que hay posibilidades de aprovechamientos hidroeléctricos de 1 a 50 MW.

Para un análisis más detallado y específico de los posibles cierres de cuenca, se cargaron en la plataforma Arc-Gis las cartas a escala 1:50.000 del Servicio Geográfico Militar (SGM) digitalizadas en el formato adecuado. Las herramientas computacionales permiten trazar planos a distintas cotas, que cortan el modelo digital del terreno (equivale a los trazados de curvas de nivel en los mapas gráficos). Ver un ejemplo en la Figura 1. También se puede generar una imagen del embalse que se formaría si se construyera una represa en un punto elegido, visualizable en la plataforma Arc Gis. Ver un ejemplo en la Figura 2.

Figura 1. Aplicación de la herramienta ArcGis, cuenca del Río Tacuarembó: corte con plano a cota 150m

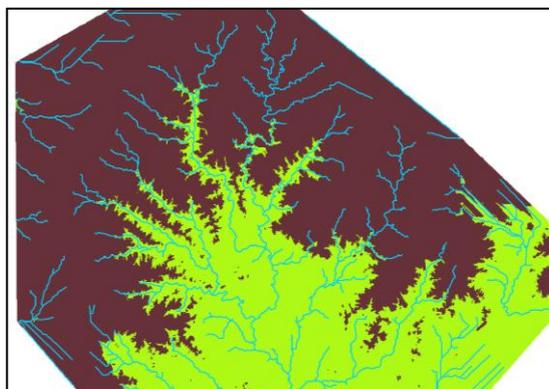
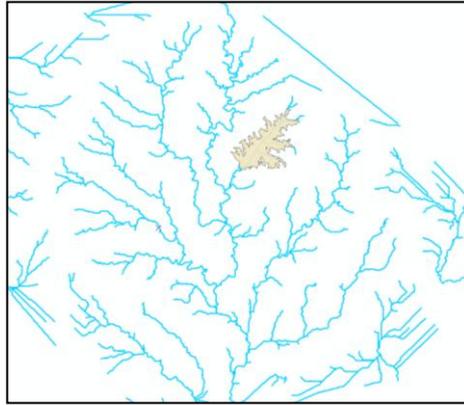


Figura 2. Aplicación de ArcGis, cuenca del Río Tacuarembó: lago a cota 150m en el arroyo Corrales.



Pero además la representación gráfica hallada con ArcGIS se puede superponer en el software de libre acceso Google Earth. Permite una rápida visualización acerca de algunos posibles efectos negativos del lago generado.

Se descartó, a continuación, los embalses que inundarían pueblos o parte de ciudades, o que inundarían tramos importantes de rutas o aquellos en que el embalse afectaría áreas incluidas en el Sistema Nacional de Áreas Protegidas (SNAP).

Quedó, de esa manera, un listado más restringido, de 70 lugares prometedores y sin impedimentos insalvables, en los cuales podría considerarse realizar un emprendimiento hidroeléctrico. Se muestra en la tabla siguiente el comienzo del listado, con los principales datos hallados y calculados.

Tabla 1: Sitios de posibles aprovechamientos hidroeléctricos

Nombre del cierre	Departamento	latitud			longitud			Á_lago (Km ²)	L_presa (m)	Salto (m)	Volumen presa (miles de m ³)	Á_cuenca (km ²)	Q (m ³ /s)	Volumen Embalse (hm ³)	P (kW)	indice CONEAT medio	Energía generable anual (MWh)
		grad	min	seg	grad	min	seg										
Yi2_85m	Durazno	33	25	33	56	23	17	94	1280	16	583	7379	102	548	12.864	77	71.023
arapey_110m	Salto	31	10	58	56	43	17	18	729	24	525	2700	57	76	10.787	141	59.555
arerunguá_110m	Salto	31	21	55	56	58	56	84	2144	34	2.578	1780	37	675	9.890	103	65.504
arerunguá_90m	Salto	31	19	43	57	4	15	49	1049	24	148	2391	50	261	9.378	127	55.836
arapey_120m	Salto	31	10	46	56	41	59	40	1082	20	277	2766	59	269	9.209	146	50.843
tacuarí_70m	Cerro Largo	32	37	7	54	0	28	49	1409	26	1.886	2467	38	601	7.645	72	50.028
arapey_80m	Salto	31	12	2	57	1	6	31	1416	14	86	3435	69	58	7.569	136	41.351
olimar_60m	Tr y Tres	33	13	31	54	39	57	87	375	21	298	2013	37	355	6.140	79	38.429
queguay_ch_60m	Paysandú	32	6	15	57	24	1	54	1514	24	1.047	1390	27	181	5.050	133	30.680
sumas:														231.455	1.431.160		

Si en todos los 70 sitios hallados se realizara un emprendimiento hidroeléctrico, el país dispondría de una potencia instalada adicional de 231,5 MW. Si en todos ellos se instalara una PCH, seleccionada para turbinar el caudal medio anual, habría posibilidades de generar anualmente: 1:431.000 MWh

Selección de 5 sitios. Para ordenar los sitios hallados según la conveniencia de realizar un emprendimiento hidroenergético, se generaron varios índices de comparación:

- a. Potencia instalada: tener la mayor potencia instalada
- b. Energía anual generable: cuantifica la principal finalidad del emprendimiento
- c. Potencia / área del lago

- d. Potencia / (índice CONEAT x Área)
- e. Potencia/Volumen presa
- f. Potencia / km de línea eléctrica.
- g. Período de retorno de la inversión o de repago
- h. Cantidad de padrones afectados

A cada uno de los índices se lo ponderó con un coeficiente de ponderación.

Se eligieron para estudiar más en detalle, mediante un proceso de calificación ponderada, los siguientes sitios:

- Arapey 80 m
- Arapey 130 m
- Yerbal 90 m
- Arerunguá 90 m
- Yí 85 m

Para estos lugares, se hizo un anteproyecto preliminar, con determinaciones hidrológicas más precisas, tipología de las obras, selección de equipos y costos particularizados.

Estudios generales: con carácter general, para cualquier emprendimiento, se estudió:

- Impactos: se identificaron los impactos en que se incurrirá en todas las etapas de la obra (construcción, operación, clausura); el listado exhaustivo permitirá racionalizar la remediación o mitigación de los impactos negativos.
- Costos: Se realizó un estudio de costos de las PCH en Uruguay, en base a información publicada (de Europa, Sudamérica y Centroamérica), a cotizaciones conseguidas y a información genérica de costos de obras en Uruguay
- Posibilidades de la industria nacional: Se detallaron las capacidades de la industria y la ingeniería nacional, para el desarrollo de proyectos, obras civiles, construcción de los equipos electromecánicos, ensayos y calibraciones.
- Guía para estudio de pre-factibilidad de una PCH: Se confeccionó una Guía tentativa de realización de emprendimientos hidroeléctricos, para disponer de un primer listado de acciones a tomar.

Responsable Técnico: Daniel Schenzer

Equipo Técnico: Ing. Daniel Schenzer, Ing. Rodolfo Pienika, Ing. Laura Rovira, Dr. Ing. Christian Chreties, Dr. Ing. Luis Teixeira

IMFIA – Facultad de Ingeniería – UdelAR

Mejoras en la simulación de aportes a las represas hidroeléctricas para su incorporación a modelos de planificación energética

Proyecto ANII – FSE – 2009 – 31

Indicadores

Se definieron indicadores estadísticos clave de las series históricas de aportes hidrológicos a las represas con el objetivo de poder evaluar la bondad de procesos estocásticos a través de la valorar las propiedades estadísticas de las series que simulan. Se seleccionaron 3 estadísticos que enfatizan distintas propiedades estadísticas de interés de las series.

Índice de Hurst: Es el estadístico paradigmático para caracterizar series de memoria larga. Diversas estimaciones realizadas a las series de caudales resultaron en valores largamente mayores a $\frac{1}{2}$, lo cual confirma la aplicabilidad de un modelo de memoria larga.

Correlograma: Se detectó luego que los procesos estocásticos actualmente en uso dentro de los modelos de optimización presentan una deficiencia en la representación de la función de correlación con antelaciones de 1 a 2 trimestres, que coincide con las escalas de tiempo asociadas a la señal de El Niño-Oscilación Sur (ENOS) en el clima de Uruguay.

Curvas de Intensidad-Duración-Frecuencia de Sequías: Considerando el interés primordial del sector eléctrico por caracterizar los períodos de déficit hídrico, se diseñó un estadístico análogo al comúnmente usado en hidrología para caracterizar extremos de exceso hídrico.

Incorporación de ENOS al CEGH del SimSEE

Se evaluaron diversas metodologías para incorporar el efecto de ENOS al CEGH (Correlación en Espacio Gaussiano con Histograma), proceso estocástico que simula los aportes en el SimSEE (Simulador del Sistema Eléctrico). (i) Incorporar un indicador de ENOS (índice N3.4 con antelación óptima o N3.4-AO) al sistema lineal del CEGH, (ii) tomar en cuenta el índice N3.4-AO para afectar los deformadores que transformar las series originales en gaussianas y vice-versa; (iii) condicionar los sorteos de ruido blanco gaussiano en el sintetizador al índice N3.4-AO. Se evaluaron las diversas metodologías offline del optimizador a través de analizar los indicadores previamente definidos en las series simuladas por los mismos. En todos los casos se verificó, en aquellos aspectos afectados por las escalas temporales propias de ENOS, un desempeño superior al del CEGH sin la influencia de ENOS. El desempeño de las 3 alternativas era equivalente y se terminó seleccionado (i).

Incorporación de ENOS al modelo markoviano que simula los aportes en el EDF

Se hizo un análisis análogo para el EDF, para lo cual se trabajó previamente en la definición de estados hidrológicos, climáticos e hidroclimáticos que incorporan la influencia de ENOS, generalizando el concepto actual de estado hidrológico. Se elaboraron diversas alternativas de procesos estocásticos “tipo-EDF” (cadenas de Markov en los estados) con y sin información de ENOS que se instrumentaron offline del EDF. Se evaluaron dichas alternativas y se presenta una recomendación completa y justificada de cómo incorporar ENOS al EDF y cuál es su impacto. En general todos los estadísticos relevantes de las series simulados (por los modelos tipo-EDF)

mejoran considerablemente con la adición del estado climático asociado a ENOS que está basado en los 5 quintiles de N3.4-AO.

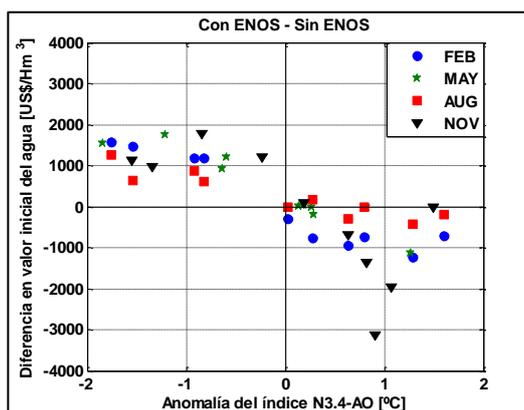
Estimación de un modelo de memoria larga: FARIMA

Se realizó un estudio exploratorio de otros procesos estocásticos que mejor pudieran representar las propiedades estadísticas de las series de aporte. En particular, se focalizó en procesos explícitamente diseñados para capturar la memoria larga. Se acabó seleccionado y profundizando en los modelos FARIMA o ARFIMA (*AutoRegressive Fractionally Integrated Moving Average*). Se calibró un modelo de este tipo y se evaluó su desempeño según los indicadores definidos. El comportamiento de las simulaciones respeta el ciclo anual, la función de auto-correlación y curvas e intensidad-duración-frecuencia de sequías, siendo su desempeño claramente superior respecto a todos los modelos más simples tipo AR. La incorporación de estos modelos en los optimizadores presenta un desafío considerable.

Valoración de impacto de la implementación en el SimSEE

La metodología seleccionada de incorporación de ENOS al CEGH (sumar el índice N3.4-AO al sistema lineal de los aportes) fue implementada en el SimSEE. El SimSEE utiliza las salidas del CEGH tanto para la optimización dinámica estocástica que permite hallar una política de operación (PO) óptima que minimiza el valor esperado del costo futuro; como para las simulaciones que permiten evaluar cómo influye la incorporación de información climática en la operación del sistema eléctrico uruguayo. Ello requirió instrumentar la posibilidad de optimizar sobre una trayectoria dada de una de las variables del sistema, en este caso sobre el pronóstico de la evolución del índice N3.4-AO. La escala de predictibilidad de ENOS es del orden de 6 meses, lo que coincide con el interés de la planificación estacional de UTE, por lo que las simulaciones tienen dicha longitud y el período de optimización adecuadamente mayor. También se hicieron corridas en que solo se impone la condición inicial del índice N3.4-AO pero no su evolución. Se hicieron 40 corridas de 6 meses empezando en Febrero, Mayo, Agosto, Noviembre de 2002 al 2011 para el sistema sin y con información de ENOS. En esos períodos se dispone de las condiciones iniciales del lago y del índice N3.4, la evolución de los aportes y también los pronósticos disponibles en su momento para la evolución de N3.4. De las optimizaciones resultan las siguientes diferencias en la valoración del agua en Bonete entre el sistema que conoce la condición inicial de ENOS y la considera y el que no.

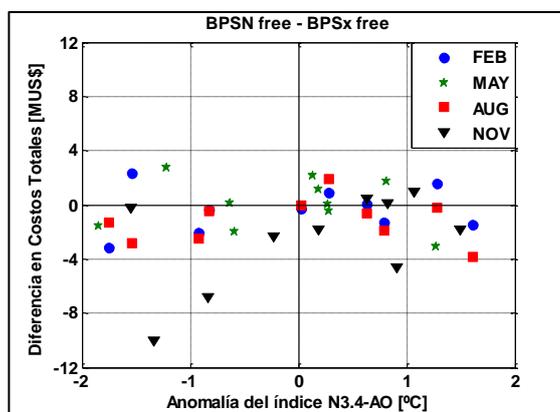
Figura 1: Diferencia en valor inicial del agua



Se verifica que para anomalías positivas/negativas de N3.4-AO, asociadas con períodos de El Niño/La Niña, el sistema subvaloriza/sobrevaloriza el agua, pues espera más/menos lluvia en los siguientes meses. Sin embargo, hay variaciones estacionales (debidas al ciclo anual tanto de ENOS y su influencia en Uruguay como de los costos del sistema) e interanuales, pues la condición inicial del lago (que es diferente cada año) también tiene influencia.

Por último, se muestran las diferencias de costos totales (directos más futuros) en el sistema, representando los valores negativos ahorros asociados al uso de la información climática. Si bien hay variantes estacionales e interanuales, dos tercios de los años tiene valores negativos, lo que contribuye a un ahorro medio considerando los 40 casos. Además, no hay ningún año en que el uso de la información climática signifique un sobre costo significativo.

Figura 2: Diferencia en costos totales



Líneas a futuro

Surge el desafío de cómo incorporar procesos de memoria larga a los modelos de optimización. Una línea prometedora de trabajo es diseñar un CEGH “en cascada” con un componente más lento que modifique (multiplicando y/o sumando) a un CEGH más rápido.

Responsable Técnico: Rafael Terra Gallinal

Equipo Técnico: Franco Robledo, Álvaro Díaz, Ruben Chaer, Jorge Graneri, Juan Kalemkerian, Fernanda Maciel, Marco Scavino, Ma.Cristina Álvarez, Claudia Cabrera, Milton Di Cristóforo, Guillermo Failache, Daniel Larrosa.

Desarrollo de tecnologías para celdas solares fotovoltaicas basadas en nanomateriales

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 21

En los últimos años se ha intensificado la investigación para lograr la explotación de fuentes renovables de energía debido al agotamiento progresivo de los combustibles fósiles y a los efectos que se han detectado sobre el calentamiento global. En ese respecto, el incremento de los precios y la preocupación por el cuidado del medio ambiente están movilizandando la conciencia global respecto a la necesidad de buscar fuentes energéticas alternativas, que no provoquen un deterioro en el medio ambiente y que, por esta misma razón, colaboren en revertir gradualmente los impactos negativos que se han verificado sobre nuestro entorno. Además de la preocupación ambiental, toda alternativa debe ser rentable, lo que es indispensable, ya que al contrapesar costos y riesgos de una inversión en nuevos dispositivos, muchas veces prevalecerá este criterio a la hora de tomar decisiones.

En los últimos 20 años y con mayor intensidad en la última década, se ha venido procesando un cambio científico a nivel del estudio de materiales avanzados, con gran proyección en lo tecnológico, que se ha denominado en forma genérica Nanotecnología, que es el procesamiento de materiales a escala nanométrica (la millonésima parte de un milímetro). A raíz de esta corriente científico-tecnológica, se ha logrado importantes desarrollos en varias áreas y la producción energética no ha sido la excepción. En este sentido se ha logrado significativos avances en la explotación de la energía solar con la construcción de celdas fotovoltaicas basadas en nanomateriales. Un ejemplo de ello es el avance logrado por Michael Grätzel a través de las celdas solares con pigmentos sensibilizados (dye-sensitized solar cells, DSSCs). La estrategia de este tipo de celdas es el uso de pigmentos que captan la energía solar e inyectan cargas hacia un semiconductor nanoestructurado. Si bien son celdas con baja eficiencia, su bajo costo las hace suficientemente competitivas, por lo menos para que un país como el nuestro genere una base de experiencia que permita expandir innovaciones propias con la intención de desarrollar tecnologías con niveles de originalidad. Cabe destacar que si bien hasta el final de la ejecución de este Proyecto este tipo de celdas tenía una eficiencia que no superaba en los casos más favorables, el valor de 12%, muy recientemente se han desarrollado nuevas celdas, basadas en materiales perovskitas con eficiencias de hasta 15% [1]. Este logro estimula a que se siga avanzando en la investigación de variantes que puedan aportar potenciales mejoras al funcionamiento de este tipo de dispositivos.

De esta forma se encaró este proyecto, con el propósito de crear condiciones que permitieran sentar bases de desarrollo en el área de celdas DSSC y con un incipiente desarrollo de películas delgadas de un material semiconductor que juega un papel clave en celdas solares de alta eficiencia, como es el CIGS (CuInGaSe_2).

Se ensayaron varias metodologías de preparación de nanoestructuras de TiO_2 , obteniéndose nanovarillas, nanotubos y nanopartículas. En el marco de ese perfeccionamiento, cuya finalidad era la de lograr el mejor anclaje posible del pigmento al semiconductor, se detectó la incidencia del polimorfo B del óxido de titanio, el cual se estudió en profundidad.

Figura 1: Nanoestructuras de TiO₂ - nanotubos y polimorfismo

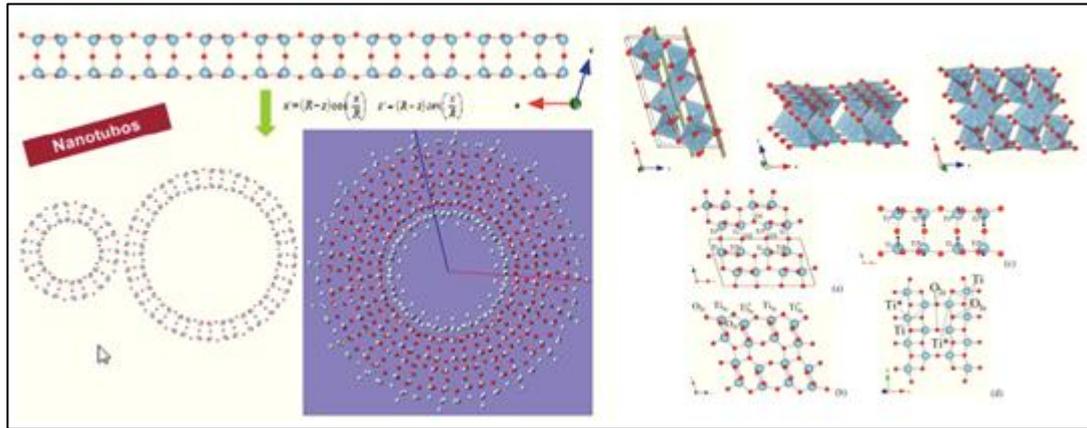
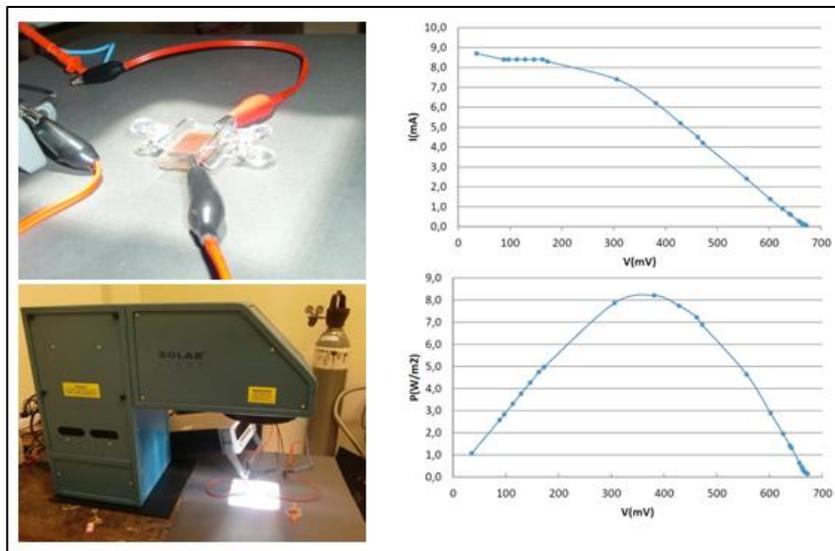


Figura 2: Prototipo de celda DSSC, iluminado bajo simulador AM1.5 y curvas I-V y de potencia



Se realizaron numerosos procedimientos para la correcta caracterización de las nanoestructuras, como por ejemplo difracción de rayos X, reflectometría, dispersión de rayos X de bajo ángulo, microscopías SEM y TEM y estudio superficial (BET).

Se realizó el ensamble de celdas DSSC mediante la utilización de vidrios conductores por su recubrimiento de FTO (óxido de indio dopado con flúor), con cátodos recubiertos por una capa de grafito. El pigmento utilizado es RuL₂(NCS)₂:(TBA)₂ L = 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, TBA = tetrabutylammonium. El electrolito utilizado fue EL-141 (gamma butyrolactone > 60%, organic iodide salt <30%, iodine <10%, inorganic iodide salt <10%, imidazole compound <10%).

El sistema CIGS fue adecuadamente preparado, obteniéndose películas delgadas con tamaños de partículas en el rango 300 - 500 nm, sostenidas sobre vidrio conductor.

Se entiende que el proyecto cumplió una fase que era la prevista originalmente. Se crearon las condiciones con capacidades para preparar celdas solares, caracterizarlas y comprobar su

funcionamiento. De esta forma se están evaluando nuevos sistemas captadores de radiación solar (PAH-Fe-C₆₀) y variando parámetros y formatos, para avanzar hacia una tecnología nacional en la temática. Es importante mencionar que el poder de absorción depende del gap generado en la unión nanopartícula/pigmento, con lo cual se llevan adelante estudios teóricos y prácticos para la caracterización de los sistemas por separado como por el ensamble semiconductor/tinta.

Referencias:

- [1] Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature*, 499(7458), 316-319, 2013
- [2] Ultrathin (001) and (100) TiO₂(B) sheets: surface reactivity and structural properties, L. Fernández-Werner, R. Faccio, A. Juan, H. Pardo, B. Montenegro, A.W. Mombrú, *Appl. Surf. Sci.*, 290, 180-187, 2014.
- [3] Hybrid compounds based on fullerene and polycyclic aromatic hydrocarbons with absorption in the near infrared region, R. Faccio, H. Pardo, A.W. Mombrú, *Comput. and Theor. Chem.*, 1018, 50-58, 2013.
- [4] Current trends in materials for dye sensitized solar cells. *Recent Patents on Nanotechnology*, 5, 46-61, 2011.
- [5] Síntesis, caracterización estructural y modelado de nanoestructuras de dióxido de titanio y titanatos con potencial aplicación en DSSC, L. Fernández-Werner, Tesis de Doctorado, 2013.
- [6] Combining PXRD and theoretical modeling for structural characterization of titanate nanotubes, L. Fernández-Werner, R. Faccio, A. Passa, H. Pardo, B. Montenegro, A.W. Mombrú a ser enviado a publicar próximamente.

Responsable Técnico: Álvaro Washington Mombrú Rodríguez

Crysmat-Lab. DETEMA, Centro NanoMat PTP-Pando - Facultad de Química - Udelar

URU-WAVE Evaluación de la utilización de la energía de las olas en Uruguay

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 12

La energía de las olas, también denominada energía undimotriz, es una forma concentrada de la energía solar. Los gradientes de temperatura en la Tierra generan los vientos que al soplar sobre los cuerpos de agua dan lugar al oleaje. Una vez desarrolladas y en aguas profundas, las olas pueden propagarse largas distancias disipando muy poca energía. Esta cualidad le confiere al recurso undimotriz la propiedad de presentarse de forma más concentrada que otras fuentes de energía. Además de su alta densidad energética y de ser una fuente renovable, limpia y autóctona, presenta otras ventajas destacables como la fiabilidad con la que se pueden hacer predicciones del recurso a corto plazo y su potencial impulso al desarrollo de ramas industriales anexas (e.g. industria naval).

A nivel global y a una distancia de 30 millas náuticas de la costa, el potencial undimotriz fue estimado en 2.11 TW por Gunn y Stock-Williams (2012). Siendo éste, el potencial meteorológico o teórico, mientras que la fracción del mismo que es posible aprovechar con una tecnología determinada es lo que se conoce como potencial técnico. Esteban y Leary (2012), proyectan que para el año 2050 entre un 5 y 10% de la generación de energía mundial se produciría en el mar, en base principalmente a oleaje, corrientes y eólica offshore.

En la actualidad, la obtención de energía aprovechable a partir de las olas es objeto de creciente atención en numerosos países. Diferentes esquemas tecnológicos han demostrado ser aplicables a gran escala bajo condiciones de operación exigentes y ya existen en el mundo un número de plantas comerciales en operación. En base a esto y considerando la extensa superficie marítima de Uruguay, se entiende que la energía undimotriz constituye una alternativa a ser considerada. En este marco, se llevó a cabo este proyecto, en el que se hizo un análisis prospectivo de las tecnologías existentes para convertir la energía de las olas en energía aprovechable; se evaluó el potencial undimotriz del país y se realizaron con carácter exploratorio, experiencias de modelación física y numérica para estudiar un tipo de dispositivo de conversión de energía de las olas (WEC por sus siglas en inglés).

Evaluación del potencial

La evaluación del potencial undimotriz de Uruguay constituye el principal resultado del proyecto. A la misma se llegó a partir de los resultados obtenidos de modelar el oleaje correspondiente a toda la superficie marítima del país y a un extenso período de tiempo (1980 - 2010).

Se utilizó el modelo de tercera generación WAVEWATCH III (Tolman, 2009). El dominio espacial de cálculo está conformado por tres grillas anidadas, donde la más gruesa es una grilla global mientras que la de mayor detalle cubre la región de interés con una resolución de 1,5 km x 1,5 km. Los datos de entrada al modelo son los campos de viento a 10 metros de altura obtenidos del reanálisis NCEP-CFSR (Saha et.al., 2010). Para las etapas de calibración y validación se consideraron datos altimétricos de oleaje obtenidos desde satélites y los dos registros de mediciones de olas in-situ disponibles.

Los resultados obtenidos muestran que en el océano Atlántico, a 200 km de la costa de Uruguay, la potencia media del oleaje es de 30 kW/m, disminuyendo en la plataforma continental a valores de 20 kW/m a 70 km de la costa, y variando en las proximidades de la costa, a profundidades de entre 15 y 25 m, entre 10.4 y 13.8 kW/m en el tramo La Paloma - Chuy y entre 8.5 y 9.3 kW/m en el tramo La Paloma - Punta del Este. Integrando estos resultados en los 200 km de costa, se obtiene un valor de energía disponible de 20.000 GWh al año. Este valor puede ser considerado como la energía undimotriz teórica de la costa atlántica uruguaya en profundidades de entre 15 y 25 m. Si bien, tanto las limitaciones tecnológicas, como los conflictos de uso de la zona costera, hacen que solo sería posible aprovechar un porcentaje de esta energía, cabe destacar que su valor duplica el actual consumo de energía eléctrica del país.

Por su parte, en el Río de la Plata la potencia del oleaje decae de 7 kW/m a 1 kW/m en su zona exterior y continúa disminuyendo hacia su zona media e interior.

En cuanto a la caracterización del recurso, se obtuvo que los estados de mar predominantes son los que contribuyen mayoritariamente al potencial total. En lo que respecta a la variabilidad temporal del recurso, se obtuvo una muy baja variabilidad de su magnitud en el mediano y largo plazo (escala mensual, estacional y anual), siendo no tan baja para el corto plazo. A su vez, se observó una variabilidad estacional moderada en lo que respecta a la dirección desde la cual proviene el oleaje. Por otra parte, en lo que refiere a los eventos extremos, se observó que la severidad de los mismos no parece imponer costos excesivos para asegurar la supervivencia de los dispositivos a lo largo de su vida útil.

Análisis prospectivo de tecnologías de conversión de la energía de las olas

El análisis prospectivo del espectro de las tecnologías existentes mostró que la principal particularidad del presente de la industria es la coexistencia de una amplia variedad de sistemas de conversión, que se diferencian por su principio de captación, por su ubicación (costeros, aguas intermedias o aguas profundas) y por su orientación respecto al oleaje.. No es posible predecir si en el futuro alguna tecnología prevalecerá sobre las demás o si convivirán diferentes tecnologías en el mercado. Se entiende que Uruguay debería orientar sus esfuerzos hacia instalaciones costeras, o en aguas intermedias, con un alto porcentaje de sus componentes por encima o en la línea de flotación. A su vez, es recomendable orientarse hacia equipos robustos y de mantenimiento relativamente sencillo. En este sentido se propone poner énfasis en estudiar la aplicabilidad de dispositivos basados en los principios de la Columna de Agua Oscilante (OWC), dispositivos de impacto (e.g. SDE, Waveroller u Oyster) o rebosamiento (e.g. Wave Dragon).

Fortalecimiento de capacidades para la modelación física y numérica de los convertidores de la energía de las olas (WECs)

Se estudió mediante modelación física un dispositivo de conversión de la energía del oleaje del tipo placa. Los ensayos se realizaron en un canal de oleaje regular. A partir de los resultados obtenidos se obtuvo una idea primaria del rendimiento que se puede obtener con este tipo de dispositivos trabajando en condiciones de oleaje razonables para la costa atlántica de Uruguay. Sobre la base de la experimentación efectuada y el conocimiento sobre el potencial del recurso

alcanzado, se definieron a nivel básico las características de un emprendimiento piloto que podría ser instalado en la costa uruguaya, en el departamento de Rocha.

A su vez, en lo que respecta a la mejora de las capacidades para el estudio de WECs mediante modelación física, se destaca la adquisición e instalación, en el marco del proyecto, de un generador de oleaje irregular con absorción activa en un canal de grandes dimensiones así como los avances obtenidos en la técnica de la velocimetría por imágenes de partículas (PIV, por sus siglas en inglés).

En cuanto a la modelación numérica, se ha desarrollado un modelo numérico paralelo tridimensional (calfa3d.MB con módulo de oleaje e interacción fluido-rígido) que permite representar la generación de oleaje en un canal y su interacción con cuerpos arbitrarios en forma y movimiento. A estos efectos el modelo incorpora la técnica VOF para la simulación de flujo bi-fásico y la técnica de condiciones de borde inmersas. De esta forma se ha avanzado en la capacidad de simular numéricamente el comportamiento de cuerpos en movimiento interactuando con el oleaje.

Referencias

Alonso, R., 2012: *Evaluación del potencial undimotriz del Uruguay*. Rodrigo Alonso. Tesis de Maestría para la obtención del título de Magister en Mecánica de los Fluidos Aplicada. Facultad de Ingeniería. Universidad de la República. Uruguay.

Esteban, M., and D. Leary, 2012: *Current developments and future prospects of offshore wind and ocean energy*. Applied Energy, 90, 128–136.

Gunn, K., Stock-Williams, C., 2012. *Quantifying the global wave power resource*. Renewable Energy 44, 296–304.

Saha, S., et.al., 2010. *The NCEP Climate Forecast System Reanalysis*. Bulletin of the American Meteorological Society 91, 1015–1057.

Tolman, H.L., 2009. *User Manual and System Documentation of WAVEWATCH III. Version 3.14*. Tech. Note 276, NOAA/NWS/NCEP/MMAB, 220 pp.

Responsable Técnico: Luis Carlos Teixeira Gurbindo

Instituto de Mecánica de los Fluidos e Ingeniería Ambiental (IMFIA), Instituto de Ingeniería Mecánica y Producción Industrial (IIMPI), Instituto de Física (IF) – Facultad de Ingeniería – UdelaR

Estudios dinámicos del sistema eléctrico uruguayo con creciente penetración de energía eólica y generación renovable

Proyecto ANII - FSE - 2009 - 1 – 03

El proyecto se propuso contribuir a fortalecer la capacidad local de realizar estudios dinámicos del sistema eléctrico nacional en el escenario actual de expansión y diversificación de fuentes de energía.

Uruguay enfrenta desafíos muy fuertes relativos a la expansión y diversificación de la matriz energética. Los planes comprenden la incorporación creciente de generación basada en fuentes renovables, con importante presencia de generación eólica. Ésta se caracteriza por ser autodespachada, distribuida geográficamente, por estar basada en diferentes tecnologías y por el hecho significativo de que su respuesta dinámica depende de regulaciones técnicas que se irán estableciendo y ajustando en el futuro. Se caracteriza también por su complejidad técnica y por la falta de experiencia local en el análisis de su respuesta dinámica.

La estabilidad del sistema eléctrico es una condición necesaria para la viabilidad de los planes de expansión energética. Los nuevos escenarios plantean desafíos importantes: el sistema se comportará de manera sustancialmente diferente, al tiempo que se plantean dificultades nuevas en el análisis dinámico de la red.

Se estudiaron los fenómenos dinámicos resultantes de la incorporación creciente de generación eólica en los escenarios inminentes, investigando el efecto de las diversas tecnologías y su interrelación con los requisitos técnicos exigibles a los generadores.

El proyecto fue el marco en el que se desarrollaron tres tesis de maestría en Ing. Eléctrica, todas concluidas a la fecha. Consistió en tres líneas de investigación, cada una asociada al trabajo de cada maestrando orientados y asesorados por el equipo de investigación, a saber:

- el análisis modal del sistema eléctrico y la viabilidad de mejorar la respuesta dinámica del sistema mediante el uso de la generación eólica como fuente de amortiguamiento;
- el estudio de áreas de vulnerabilidad asociadas a la potencial salida intempestiva de servicio de varios generadores eólicos;
- la viabilidad de la formación temporaria de islas como estrategia de protección del sistema en presencia de generación de mediano porte dispersa geográficamente.

Responsable Técnico: Álvaro Giusto Olivera

Equipo Técnico: Ignacio Afonso, Michel Artenstein, Fernando Berrutti, Ricardo Franco, Alvaro Giusto, Pablo Monzón, Celia Sena.

