



TEMA 22

ENERGÍAS RENOVABLES

GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA DIRECTA A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE GRANJAS PORCINAS POR LA TECNOLOGÍA EMERGENTE DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS DE UNA SOLA CÁMARA

DIRECT ELECTRICITY GENERATION BY EMERGING TECHNOLOGY OF MICROBIAL FUEL CELLS FROM WASTEWATER TREATMENT OF HOG FARMS

Edson Baltazar Estrada-Arriaga ^{1*}
Liliana García-Sánchez¹
Petia Mijaylova Nacheva¹
Ernesto Bahena Castro¹

Abstract

Pig farms or hog farm (swine) generate wastewaters that are difficult to treat because they contain high organic matter, nutrients, solids and pathogens concentrations. The organic matter contained in this wastewater serves as an electrons donor for bacteria to generate energy. Microbial fuel cells (MFC) can be used to produce electricity from wastewater. This study used a single chamber (air cathode) MFC with materials accessible and cheap to produce electricity and simultaneously to reduce the organic load measured as total chemical oxygen demand (total COD) during wastewater treatment of hog farms. The MFC worked with three different external load (resistance) (10, 100, 1,200 Ω), with long periods of operation. The voltages showed in MFC varied between 63 and 218 mV. The maximum power density was 256 mW/m² for a current density of 4,000 mA/m² (10 Ω). An external resistor of 10, 100 and 1,200 Ω , the coulombic efficiency was 39, 5.5 and 0.9%, respectively. In stationary conditions of voltage, the maximum power according to the current density under short operational of MFC (2 h) was 5.5 mW/m². The removal of total COD in the MFC at circuit open was between 36 and 43%. Under different external loads in MFC, the total COD removal ranged from 63.5 and 71.4%. The value of external resistance influenced the energy production. The wastewaters from hog farm are difficult to treat was produced direct electricity through of MFC and simultaneously the wastewater was treated.

Key Words: Electricity, hog farm wastewater, microbial fuel cells, coulombic efficiency, external load.

¹Subcoordinación de Tratamiento de Aguas Residuales, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Especialista en Hidráulica

*Autor correspondiente: Subcoordinación de Tratamiento de Aguas Residuales, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Paseo Cuauhnahuac 8532, Col. Progreso, Jiutepec, Morelos. C.P. 62550. México. Email: edson_estrada@tlaloc.imta.mx.

Resumen

Las granjas porcinas generan aguas residuales que son difíciles de tratar debido a que contienen altas concentraciones de materia orgánica, nutrientes y patógenos. La materia orgánica contenida en las aguas residuales sirve como un dador de electrones para las bacterias para generar energía. Las celdas de combustible microbianas (CCM's) pueden ser utilizadas para producir electricidad a partir de las aguas residuales. En este estudio se utilizó una CCM de una sola cámara con materiales accesibles y económicos para producir electricidad y simultáneamente reducir la carga orgánica medida como demanda química de oxígeno total (DQO_t) en el tratamiento de aguas residuales de granjas porcinas. La CCM trabajó con 3 diferentes resistencias externas con periodos largos de operación. Los voltajes máximos alcanzados en la celda fueron entre 63 y 218 mV. La densidad de potencia más alta fue de 256 mW/m² para una densidad de corriente de 4,000 mA/m² (10 Ω). Para una resistencia externa de 10, 100 y 1,200 Ω, la eficiencia coulombica fue de 39, 5.5 y 0.9%, respectivamente. En condiciones estacionarias de voltaje, la potencia máxima en función de la densidad de corriente bajo un periodo corto de operación de la CCM (2 h) fue de 5.5 mW/m². La remoción de DQO_t en la CCM a circuito abierto fue entre 36 y 43%. Bajo diferentes cargas externas y sin dilución del agua porcina, la eliminación de DQO_t varió entre 63.5 y 71.4%. El valor de la resistencia externa influyó sobre la producción de corriente eléctrica. A pesar de que este tipo de aguas residuales son difíciles de tratar, se logró producir electricidad de forma directa a través de la CCM y simultáneamente se le dio un tratamiento al agua porcina.

Palabras clave: Electricidad, aguas residuales porcinas, celdas de combustible microbianas, eficiencia coulombica, resistencia externa.

Introducción

En todo el mundo se conoce que las aguas residuales y/o excretas de la industria porcina genera un impacto ambiental de grandes magnitudes. Las aguas residuales porcinas al ser dispuestas sin ningún control ocasionan contaminación de las aguas superficiales, mantos freáticos, deterioro de la calidad del aire y del suelo (Taiganides, 1992; Pereira *et al.*, 2008). Todo esto ocasionado principalmente por las grandes cantidades de materia orgánica (DBO₅ y DQO), nutrientes (nitrógeno y fósforo), sólidos totales y microorganismos patógenos que están presentes en este tipo de aguas residuales (Poach *et al.*, 2004). Cada cabeza de puerco genera alrededor de 36 L/d de residuos (Taiganides *et al.*, 1996). Un metro cúbico de agua residual porcina contiene aproximadamente 47 kg de DQO; 25 kg de DBO₅, 7.6 kg de nitrógeno total; 6.5 kg de fosfatos y 7.2 kg de potasio (Coma y Bonet, 2004). Se estima que el 38% de las granjas porcinas vierten sus aguas en cuerpos receptores (De Victorica y Galván, 2005) lo que provoca contaminación en los mantos freáticos y en las aguas superficiales.

La industria porcina está creciendo rápidamente junto con la población humana, debido al consumo de los productos de la carne del cerdo. Asociado con esto, se espera que altas cantidades de aguas residuales sean liberadas por las granjas porcinas al ambiente. México es uno de los principales países dedicados a la porcicultura. Es el segundo mayor productor en América Latina y el 18 más grande del mundo. El 70% de la producción de cerdos en México se encuentran en los estados de Jalisco, Sonora, Guanajuato, Puebla, Michoacán y Yucatán (Franco, 2006). Méndez *et al.* (2009) reportó que la industria porcina en México se generan 1,342 m³/d de agua residual, de los cuales sólo 268 m³/d recibe algún tratamiento. De acuerdo con Drucker *et al.* (2003), solo se trata el 10% de las aguas residuales en granjas *chicas*, el 30% de las *medianas*, el 50% de las *grandes* y el 80% de las *megas*, por lo que el volumen de agua sin tratar es de 4,782.70 m³/d. México carece de tecnologías adecuadas para dar un tratamiento y disposición adecuada a este tipo de aguas residuales.

Las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales aplicadas por este sector son digestores anaerobios, humedales y biofiltros (Cronk, 1996; Hunt y Poach, 2001; Buelna *et al.*, 2008; Sakar *et al.*, 2009). Las aguas residuales porcinas como se mencionó anteriormente, contienen grandes cantidades de materia orgánica fácilmente biodegradable que pueden ser aprovechadas por los microorganismos como una fuente de carbono barata. Los procesos de digestión anaerobia proporcionan una solución potencialmente conveniente para el tratamiento de los residuos orgánicos de alta resistencia porque además de reducirse la contaminación se

forma metano e hidrógeno (Angenent *et al.*, 2004; Wagner *et al.*, 2009). Por lo tanto, la extracción de bioenergía puede ser obtenida a través del tratamiento biológico de las aguas residuales porcinas permitiendo un proceso de tratamiento más rentable.

Recientemente se ha demostrado que las celdas de combustible microbianas (CCM's) pueden ser utilizadas para producir bioenergía (electricidad, metano e hidrógeno) a partir del tratamiento de aguas residuales (Logan, 2005). Las CCM's son sistemas bioelectroquímicos capaces de generar electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica (glucosa, acetato y aguas residuales). Los electrones producidos por el metabolismo microbiano en la degradación de la materia orgánica en condiciones anaerobias o fermentativas son transferidos hacia el ánodo (terminal negativa). Los electrones fluyen a través de una resistencia externa o circuito externo hacia el cátodo (terminal positiva) donde se combinan con oxígeno y protones (H^+) para formar agua. Los protones son producidos en la cámara anódica y migran a través de una membrana de intercambio de protones o catiónica hacia el cátodo. El flujo de electrones fluye del ánodo hacia el cátodo porque existe una diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos. El objetivo de este estudio fue generar electricidad de manera directa y simultáneamente remover la materia orgánica de las aguas residuales porcinas utilizando una CCM de una sola cámara.

Metodología

Agua residual porcina

La CCM fue alimentada con agua residual porcina proveniente del área de maternidad de una granja porcina ubicada en Jojutla Morelos, México. El agua residual fue centrifugada a 1000 rpm durante 1 min antes de utilizarse. Todas las pruebas se realizaron sin dilución del agua residual porcina y sin ninguna modificación de las características del agua tales como ajuste de pH, adición de nutrientes y metales traza. El agua residual fue remplazada completamente después de cada ciclo de operación de la celda. La CCM fue inoculada con 3.7 g de gránulos anaerobios provenientes de un reactor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodos (UASB) que trata aguas residuales de rastros municipales. Los gránulos fueron disueltos con el agua residual en estudio antes de ser introducidos en la cámara anaerobia. La CCM es un cilindro horizontal de plexiglass con un volumen de la cámara anaerobia de 128 mL. En la Figura 1 se muestra la CCM utilizada en este trabajo. La configuración de la celda que se utilizó fue de una sola cámara. En los extremos de la celda se encuentran dos electrodos, un ánodo y un cátodo. Como ánodo se utilizó fibra de carbón, la cual fue impregnada con $0.4 \text{ mg Fe}^{2+}/\text{cm}^2$.

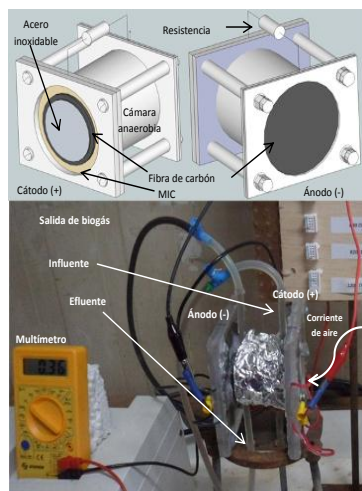


Figura 1. Celda de combustible microbiana utilizada para la producción de electricidad en el tratamiento del agua residual porcina

El cátodo estuvo constituido por tres capas en el siguiente orden: membrana de intercambio catiónico (MIC) con un grosor de $50 \mu\text{m}$, fibra de carbón y malla de acero inoxidable. El cátodo fue expuesto al ambiente y fue aireado por convección natural. El área del ánodo y cátodo fue de 0.0016 m^2 . La distancia entre los electrodos

fue de 5.5 cm. Los electrodos fueron conectados a través de una resistencia externa (R). La CCM fue operada en modo batch bajo tres diferentes resistencias externas: 10, 100 y 1200 Ω . Antes de operar la celda con las diferentes cargas externas, se realizó la colonización de los microorganismos sobre la fibra de carbón y la estabilización del voltaje (V) a circuito abierto. El ciclo de operación de la CCM fue determinada de acuerdo a la respuesta del voltaje y a la remoción de la demanda química de oxígeno total (DQO_t). Para este trabajo se dejó que la caída de voltaje fuera aproximadamente del 100%. La celda se mantuvo con una recirculación de 15 mL/min.

Análisis

La DQO_t, sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV), nitrógeno total kjeldahl (NTK), nitrógeno amoniacal (N-NH₄), nitrógeno de nitritos más nitratos (N- NO₃+NO₂) y fósforo total (P-total) fueron medidos usando el *Standard Methods* (APHA, 2005). El desempeño de la celda fue evaluada mediante la corriente eléctrica ($I = V/R$), potencia eléctrica ($P = I \cdot V$), densidad de corriente ($J = I/A_{\text{electrodo}}$), y densidad de potencia ($P/A_{\text{electrodo}}$), donde A es el área del electrodo. La eficiencia coulombica (EC) fue obtenida al integrar la corriente eléctrica generada a través del tiempo con respecto a la remoción de DQO

$$EC = \frac{M_s \int_0^t I dt}{F b_e v_{can} (DQO_{\text{inicial}} - DQO_{\text{final}})} * 100$$
, donde M_s es la masa de oxígeno (32 g/mol), F la constante de Faraday 96,485 Coulomb/mol, b_e los moles de electrones producidos (4 mol e⁻/mol) y v_{can} volumen de la cámara anaerobia (L). La EC define la cantidad de coulombs transferidos en la CCM o la cantidad en porcentaje de electricidad generada por el sistema.

Resultados y discusión

Caracterización agua residual porcina

En la Tabla 1 se presentan las características fisicoquímicas del agua residual de la etapa de maternidad de la granja porcina. El agua residual porcina que alimentó a la CCM presentó una DQO_t de 6,825 ± 571 mg/L. Diferentes aguas residuales porcinas que han sido caracterizadas en otros países (Estados Unidos y China) e incluso México presentan valores de DQO_t, SST, N-NH₄, NTK y P-total en el rango de 958-130,800 mg/L, 370-61,800, 151-4,800 mg/L, 148-7,300 mg/L y 39-125 mg/L, respectivamente (Min *et al.*, 2005; Tapia *et al.*, 2009; Wagner *et al.*, 2009). La diferencia entre las concentraciones de los contaminantes encontradas en las aguas residuales porcinas en el mundo dependen del número de cabezas de ganado, cantidad y calidad del alimento, cantidad de agua consumida, de la etapa de crecimiento de del puerco y de las condiciones ambientales.

Tabla 1. Características fisicoquímicas del agua residual porcina

Parámetro	Concentración (mg/L)
DQO _t	6,825 ± 571
SST	6,250 ± 326
SSV	5,187 ± 263
NTK	673 ± 62
N-NH ₄	500 ± 40
N-NO ₃ +NO ₂	2.3 ± 4.8
P-total	72.2 ± 12.4

Estabilización del voltaje a circuito abierto

Se determinó en el arranque del sistema que después de introducir el inoculo y el agua residual porcina, se generó instantáneamente electricidad presentándose un voltaje inicial de 230 mV. El valor de este voltaje se fue incrementando exponencialmente durante las primeras 8 h hasta alcanzar un voltaje máximo de 640 mV (Figura 2). Este voltaje inicial alto pudo ser influenciado principalmente por factores electroquímicos debido a una diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y cátodo. Sin embargo, el incremento del voltaje a través del tiempo fue debido a una actividad bioquímica dentro de la cámara anaerobia. Durante las siguientes 41 h

de operación de la celda, el voltaje se mantuvo constante con un promedio de 630 ± 11 mV. Posteriormente, el voltaje disminuyó hasta un 48% respecto al voltaje máximo detectado. El ciclo de operación del arranque de la CCM fue de 158 h. Bajo estas condiciones la remoción de DQO_i fue del 36%. De acuerdo a este comportamiento se realizó la sustitución completa del agua residual porcina. Una vez sustituida el agua por un nuevo lote de agua porcina existió un incremento rápido del voltaje pasando de 230 mV hasta 660 mV manteniéndose estabilizado este voltaje durante más de 40 h. El ciclo de operación en este periodo fue de 161.5 h similar al primer ciclo de operación. La remoción de DQO_i fue del 43% para una DQO_i inicial de 6,513 mg/L (concentración final 3,712 mg/L).

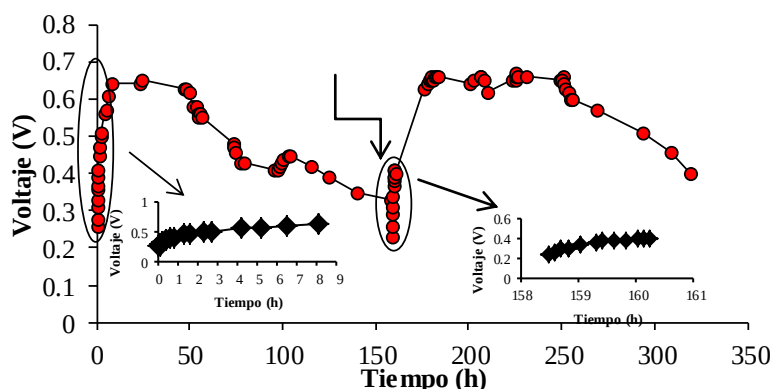


Figura 2. Generación de voltaje en el arranque y colonización de la CCM

Generación de electricidad en función de la resistencia externa

En la Figura 4 se muestra el voltaje producido con tres diferentes resistencias externas una vez estabilizado el voltaje a circuito abierto. Para cada resistencia, el tiempo de operación de la CCM fue 167 h. Existió un incremento rápido del voltaje en las primeras horas de operación de la celda seguido por un periodo continuo de generación de energía a diferentes resistencias externas. Los voltajes máximos alcanzados bajo un periodo largo de operación de la CCM fueron de 63, 70 y 218 mV con resistencias de 10, 100 y 1200 Ω , respectivamente. Katuri *et al.* (2011) y Ren *et al.* (2011) reportan que el incremento de la resistencia externa en una CCM genera un aumento del voltaje y una disminución en las densidades de corriente y potencia debido principalmente a la recuperación y transporte de electrones en la cámara anaerobia. Un comportamiento similar fue observado en este trabajo manejando un agua residual real y no sintética. En la Figura 5 se muestra que la máxima potencia alcanzada fue de 256 mW/m^2 para una densidad de corriente de 4,000 mA/m^2 utilizando una resistencia de 10 Ω . Los valores de las densidades fueron más bajos cuando la celda trabajó con resistencias de 100 Ω (25 mW/m^2) y 1200 Ω (18 mW/m^2).

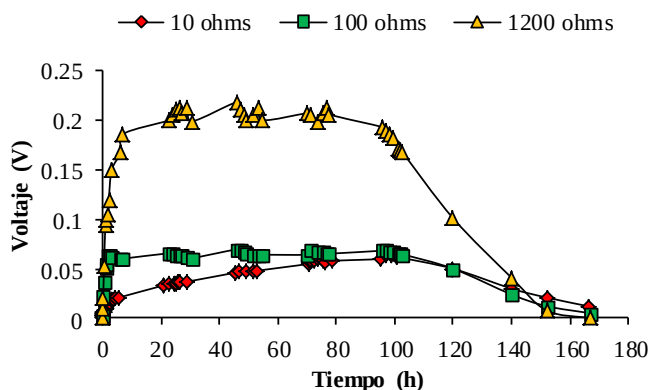


Figura 4. Perfil del voltaje a diferentes resistencias externas

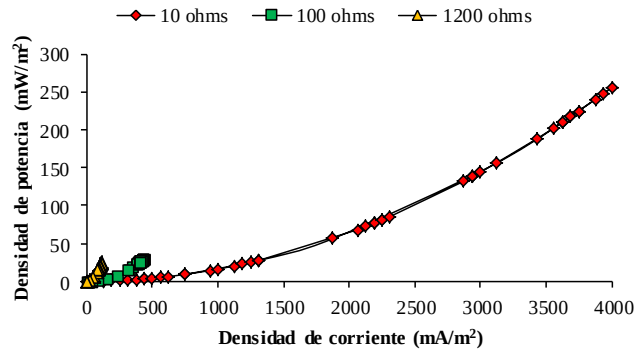


Figura 5. Diferencias entre la densidad de potencia y corriente bajo diferentes cargas externas en un periodo largo de operación

Las altas densidades de corriente obtenidas con una carga de 10Ω corresponden a un alto potencial generado en el ánodo. Las diferencias entre las densidades a diferentes resistencias pueden ser atribuidas a las velocidades de transferencia de electrones y al metabolismo de las bacterias. Al trabajar con resistencias altas se genera una menor intensidad de corriente y disminuye la transferencia de electrones hacia el ánodo permitiendo una menor generación de energía para los microorganismos formadores de electricidad (Logan *et al.*, 2006; Katuri *et al.*, 2011).

Por otro lado, la producción de electricidad en la CCM fue evaluada bajo un periodo corto de operación (2 horas). Se trazó una curva de polarización variando 9 diferentes resistencias externas con valores de 10, 34, 56, 100, 180, 390, 680, 820 y 1,200 Ω (Figura 6). Los datos para cada resistencia fueron obtenidos durante un intervalo de tiempo de 13 minutos. La potencia máxima alcanzada en función de la densidad de corriente (54 mA/m^2 , 1200 Ω) fue de 5.5 mW/m^2 . Estos valores fueron 46 órdenes de magnitud más bajas que los obtenidos para un tiempo de 167 h para una resistencia de 10Ω . La generación de energía estuvo fuertemente afectada por el tiempo en el cual la resistencia estuvo expuesta en la celda y por el valor de la resistencia. De acuerdo a estos resultados, los microorganismos responsables de generar electricidad, necesitan de un cierto periodo de tiempo para alcanzar su máxima liberación de electrones a través de la materia orgánica: De esta manera, se puede obtener la mayor potencia eléctrica en una CCM durante el tratamiento de aguas residuales. Ren *et al.* (2011) indicaron que la estructura de la biopelícula y la composición de las comunidades bacterianas dentro de una CCM pueden permitir potencias eléctricas más estables cuando un ciclo de operación de la celda para cada resistencia se completa.

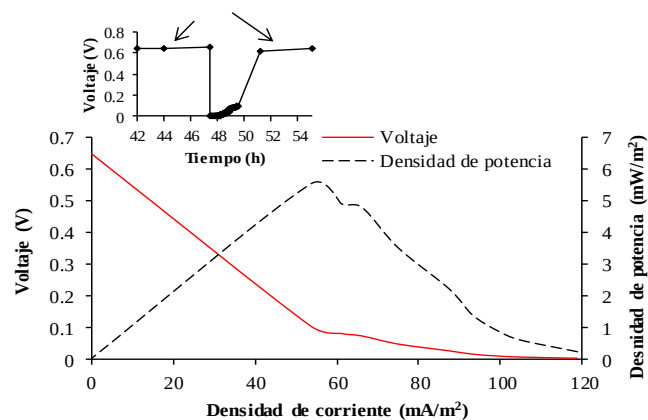


Figura 6. Curva de voltaje y densidad de potencia (curva de polarización) en función de la densidad de corriente derivada de las condiciones estacionarias a circuito abierto usando resistencias externas entre 10 y 1,200 Ω

Remoción de DQO_t con diferentes resistencias externas

La remoción de DQO_t obtenida después de 167 h de operación de la celda bajo diferentes resistencias externas fue entre 63.5 y 71.4% (Figura 7).

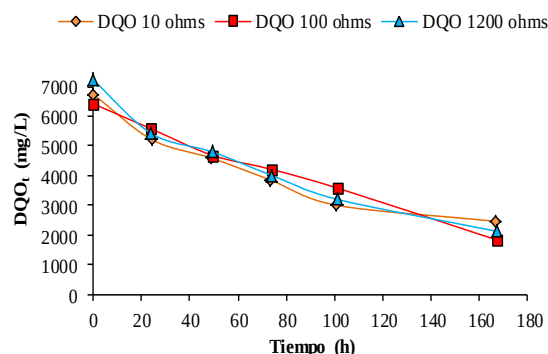


Figura 7. Remoción de DQO en la CCM con tres resistencias externas

Se observó que la generación de voltaje en todos los casos fue inversamente proporcional al consumo de materia orgánica. Sin embargo, la remoción de DQO no fue proporcional al incremento del valor del ohm. Para una resistencia de 100 Ω , la DQO_t en el efluente fue de 1,836 mg/L y para las resistencias de 1,200 y 10 Ω , la DQO_t fue de 2,125 y 2,461 mg/L, respectivamente. Para las máximas densidades encontradas en la CCM, la remoción de DQO_t fue de 55.5, 55.7 y 44.2%. Para cada condición de resistencia, se observó una caída en las densidades de potencia y corriente a partir de las 100 h de operación de la biocelda llegando hasta valores de cero. Estas pérdidas de energías están relacionadas por una parte por la disminución y disponibilidad de materia orgánica y, de acuerdo a Ren *et al.* (2011), por la baja recuperación de electrones que resulta en más pérdidas de electrones debido un periodo largo de operación de la CCM (167 h). Este último señalamiento está relacionado con la disminución en las eficiencias coulombicas (Figura 8).

Eficiencia Coulombica

Se mostró que la eficiencia coulombica está inversamente correlacionada con la resistencia externa. Para una resistencia de 10 Ω , la eficiencia máxima fue de 39% con un promedio de $24.6 \pm 13\%$, más altas que las obtenidas para las resistencias de 100 y 1,200 Ω , las cuales fueron de 5.5 y 0.9%, respectivamente. A pesar de obtenerse remociones de DQO_t altas para las resistencias externas de 100 y 1200 Ω , las EC's fueron bajas reflejándose en valores bajos de densidades de potencia y corriente, demostrando de esta manera que la mayor parte del sustrato consumido por los microorganismos no fue utilizado para la generación de corriente eléctrica.

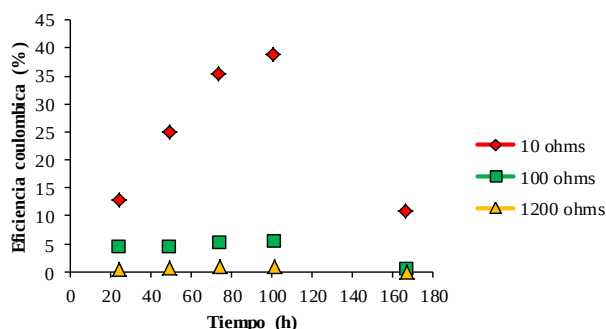


Figura 8. Eficiencias coulombicas obtenidas con diferentes resistencias externas

Cuando la celda se expone a resistencias bajas, el flujo de electrones es mayor. Picioreanu *et al.* (2007, 2008) indicó que el incremento de la resistencia externa en las celdas de combustible microbianas se pueden

favorecer el desarrollo de microorganismos anaerobios, los cuales pueden competir por el sustrato con los microorganismos causantes de la electricidad generando de esta manera un menor rendimiento de electrones y/o pérdidas de electrones en la cámara anaerobia (Ren *et al.*, 2011). De esta manera, se puede llevar a cabo un menor transporte de electrones hacia el ánodo.

Las EC's pueden variar de acuerdo al tipo de configuración de la celda, al tipo sustrato utilizado (agua residual real, glucosa, acetato, peptona) al uso de catalizadores (platino, hierro³⁺, titanio, dióxido de plomo y catolitos (por ejemplo ferrocianuro), tipos de membranas (intercambio catiónico y protónico) y el empleo de mediadores redox. Para el caso de aguas residuales reales las eficiencias coulombicas que se han reportado se encuentran en el rango de 0.7-96% (Liu y Logan, 2004; Wang *et al.*, 2008; Katuri *et al.*, 2011).

Después de 34.2 días de operación de la celda, la MIC fue extraída y se observó un ensuciamiento sobre la superficie de la membrana caracterizada por una formación de biopelícula (Figura 9). De acuerdo a Chae *et al.* (2008) y Xu *et al.* (2012), las membranas que se utilizan en las CCM's son fácilmente susceptibles al ensuciamiento. De acuerdo a estos autores, los constituyentes de la capa de sólidos depositados sobre las membranas están compuestos por microorganismos, sustancias poliméricas extracelulares y sales inorgánicas (Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺). Otra posible causa del ensuciamiento de la MIC fue la alta concentración SST durante el tratamiento del agua porcina. La acumulación de sólidos sobre la membrana puede originar un deterioro de la misma y limitaciones en la transferencia de protones hacia el cátodo provocando de esta manera bajos rendimientos eléctricos causados por un desbalanceo de cargas entre el ánodo y cátodo.

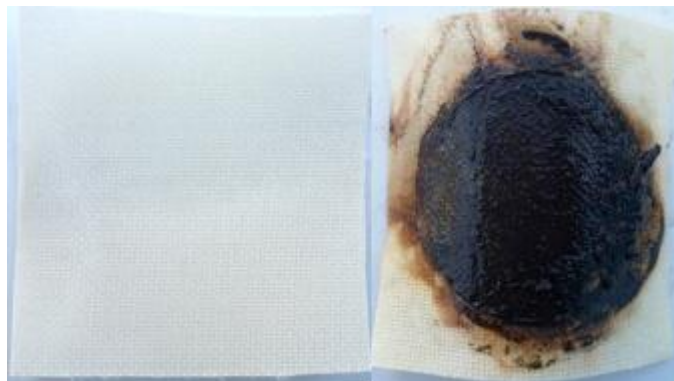


Figura 9. Membrana virgen (fotografía izquierda) y membrana después 34.2 días de operación de la CCM en el tratamiento del agua porcina (fotografía derecha)

Conclusiones

Se generó energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales provenientes de las granjas porcinas utilizando celdas de combustible microbianas de una sola cámara. La producción de electricidad en la CCM estuvo fuertemente influenciada por el valor de la resistencia externa y por tiempo de operación de la celda. Durante la aclimatación de la biomasa a circuito abierto el voltaje generado por la CCM fue de 660 mV. La potencia máxima con un tiempo de operación menor a 2 horas fue de 5.5 mW/m² utilizando una resistencia externa de 1200 Ω . Con un tiempo de operación de 167 h, la potencia máxima fue de 256 mW/m² (10 Ω). Las eficiencias coulombicas para las diferentes cargas externas estuvieron en el rango de 0.5 hasta 39%, siendo la más alta para una resistencia de 10 Ω . La generación de electricidad fue simultáneamente acompañada por una disminución de la concentración de materia orgánica. A circuito abierto, la eliminación de DQO fue del 43%. Con las tres resistencias, las remociones de DQO obtenidas en la biocelda fueron entre 63.5 y 71.4%. A pesar de obtenerse energía eléctrica durante el tratamiento de aguas residuales porcinas, no se determinó el efecto de la concentración de los SST y N-NH₄ sobre la producción de electricidad. Por lo tanto, es necesario realizar más estudios sobre el rendimiento de las CCM para generar energía a partir de las características fisicoquímicas de las aguas residuales porcinas y de las diferentes áreas de la granja en donde exista liberación de aguas residuales.

Referencias Bibliográficas

- APHA., AWWA., WPCF. (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed. (Eaton, A.D. Clesceri, A.E., Rice EW and Greenberg, A.E. ed.), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (Washington D.C.).
- Buelna, G., Dubé, R., Turgeon, N., 2008. Pig manure treatment by organic bed filtration. *Desalination* 231 (1-3), 297-304.
- Chae, K.J., Choi, M., Ajayi, F.F., Park, W., Chang, I.S., Kim, I.S. (2008) Mass transport through a proton exchange membrane (Nafion) in microbial fuel cells, *Energy Fuels*, 22, 169-176.
- Coma, J.J., Bonet, J. (2004) Producción ganadera y contaminación ambiental. XX Curso de Especialización FEDNA. Grupo Vall Companys. Barcelona.
- Cronk, J.K. (1996) Constructed wetlands to treat wastewater from dairy and swine operations, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 58, 97-114.
- De Victorica, A.J., Galván, G.M. (2005) Tratamiento y aprovechamiento de aguas residuales de granjas porcinas. Primera etapa. Consulta a redes internacionales. URL http://proyectos.iingen.unam.mx/Proyectos_2005_2006/07/7.2.5.pdf. Accedido el 02 de Julio 2012.
- Drucker, A., Escalante, R., Gómez, V., Magaña, S. (2003). La industria porcina en Yucatán, Problemas del Desarrollo, *Revista Latinoamericana de Economía*, 34 (135), 105-124.
- Franco, M. (2006) Methane to markets: Mexico program overview. Technical Report by PA Consulting Group, Mexico.
- Hunt, P.G., Poach, M.E. (2001) State of the art for animal wastewater treatment in constructed wetlands, *Water Science and Technology*, 44, 19-25.
- Katuri, K.P., Scott, K., Head, I.M., Picioreanu, C., Curtis, T.P. (2011) Microbial fuel cells meet with external resistance, *Bioresource Technology*, 102, 2758-2766.
- Liu, H., Logan, B.E. (2004) Electricity generation using an air cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane, *Environmental Science and Technology*, 38, 4040-4046.
- Logan, B.E. (2005) Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation, *Water Science and Technology*, 52 (1-2), 31-37.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, R. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology, *Environmental Science and Technology*, 40, 5181-5192.
- Méndez, N.R., Castillo, B. E., Vázquez, B.E., Briceño, P.O., Coronado, P. V., Pat, C.R., Garrido, V.P. (2009) Estimación del potencial contaminante de las granjas porcinas y avícolas del estado de Yucatán, *Ingeniería, Revista Académica de la FI-UADY*, 13(2), 13-21.
- Min, B., Kim, J.R., Oh, S., Regan, J.M., Logan, B.E. (2005) Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells, *Water Research*, 39 (20), 4961-4968.
- Pereira, B.D., Maia, J.C.S., Camilot, R. (2008) Technical efficiency in swine breeding: effect of the expenses with the environment and fiscal renunciation, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 12 (2), 200-204.
- Picioreanu, C., Head, I.M., Katuri, K.P., van Loosdrecht M.C.M., Scott K. (2007) A computational model for biofilm-based microbial fuel cells, *Water Research*, 41, 2921-2940.
- Picioreanu, C., Katuri, K. P., Head, I. M., van Loosdrecht, M. C. M., Scott, K. (2008) Mathematical model for microbial fuel cells with anodic biofilms and anaerobic digestion, *Water Science and Technology*, 57 (7), 965-971.
- Poach, M.E., Hunt, P.G., Reddy, G.B. (2004) Ammonia volatilization from Marsh-Pond-Marsh constructed wetlands treating swine wastewater, *Journal of Environmental Quality*, 33 (3), 844-851.
- Ren, Z., Yan, H., Wang, W., Mench, M.M., Regan J.M. (2011) Characterization of microbial fuel cells at microbially and electrochemically meaningful time scales, *Environmental Science and Technology*, 45, 2435-2441.
- Taiganides, E. (1992) *Pig Waste Management and Recycling - The Singapore Experience*. International Development Research. Canada.
- Taiganides, P.E., Pérez, R., Girón, E. (1996) *Manual para el manejo y control de aguas residuales y excretas porcinas en México*. Instituto de Investigaciones Económicas. UNAM. Mexico.
- Tapia, G.F., Giacomán, V.G., Herrera, S.J., Quintal, F.C., García, J., Puigagut, J. (2009) Treatment of swine wastewater with subsurface-flow constructed wetlands in Yucatán, Mexico: Influence of plant species and contact time, *Water SA*, 35 (3), 335-342.
- Wagner, R.C., Regan, J.M., Oh, S.E., Zuo, Y., Logan, B.E. (2009) Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells, *Water Research*, 43, 1480-1488.
- Wang, X., Feng, Y.J., Lee, H. (2008) Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell, *Water Science and Technology*, 57 (7), 1117-1121.
- Xu, J., Sheng, G.P., Luo, H.W., Li, W.W., Wang, L.F., Yu, H.Q. (2012) Fouling of proton exchange membrane (PEM) deteriorates the performance of microbial fuel cell, *Water Research*, 46(6), 1817-1824.

EFFECTO DEL pH, EN LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO, ACUMULACIÓN DE LÍPIDOS Y CLOROFILA, DE CINCO CONSORCIOS FOTOSINTÉTICOS DULCEACUÍCOLAS NATIVOS DEL ESTADO DE GUANAJUATO, MÉXICO

EFFECT OF pH, ON THE GROWTH KINETICS, ACCUMULATION OF LIPIDS AND CHLOROPHYLL OF FIVE PHOTOSYNTHETIC CONSORTIA FRESHWATER NATIVE TO THE STATE OF GUANAJUATO, MEXICO

González Castañeda Jaqueline^{1*}
Vargas Zúñiga María Micaela¹
Almanza Estrada Martha Verónica¹
Valdez Vázquez Idania¹

Abstract

Regarding to the problems associated with the utilization of fossil fuels, photosynthetic microorganisms are potential alternative for the production of renewable energy. The objective of this research was to evaluate the effect of pH on the growth kinetics, lipid accumulation and chlorophyll content of five freshwater photosynthetic consortia: 4B1, 4B3, RLD11, EA5 and LA11, inoculated in Dubos medium at pH of 7.00, 8.00 and 8.63, and with photoperiods of 12 hours light / dark, for over twenty days, exposed to an irradiance of $38\mu\text{Molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, with aeration. Growth was measured at wavelength of 600 and 750 nm every 48 h, lipid content and chlorophyll were measured at 20th day of incubation. RLD11 and EA5 showed the greatest absorbance at 3 pH, with values between 3.9 and 2.3, at 600 and 750 nm. EA5 presented the highest growth rate at three pH, both at 600 as 750 nm, with values between 0.451 and 283 cel mL⁻¹ day⁻¹. With respect to the generation time, 4B1 showed the lowest value, 600nm (3.648 day⁻¹) and EA5 presented the highest number of generations at 600 nm and pH=8.00, with a value of 1,870 day⁻¹. With respect to the total lipid content, the consortia at pH 7.00 showed significant statistical differences. Similarly at pH 8.00 and 8.63, RLD11, EA5 and LA11 showed significant statistical difference. EA5 and LA11 showed the greatest accumulation of lipids at pH 7.00 (23.46 and 23.35% lipid on dry basis, respectively), while 4B1, 4B3 and LA11 showed between 5 and 8 fold lower content of lipids at pH's 8.00 and 8.63 (between 3.0 and 5.0% lipids on dry basis). Consortia showed statistically significant difference in chlorophyll content at the same pH, over twenty hours of extraction. RLD11 showed the highest values of chlorophyll at 3 pH utilized, with values between 22.85 and 9.82 μgL^{-1} , while LA11 showed the lowest values at pH of 8.00 and 8.63 (0.10 and 0.09 μgL^{-1} , respectively). Chlorophyll content showed no significant statistical difference at 10 and 20 hours of extraction for the 3 pH. This results suggest photosynthetic consortia freshwater EA5, LA11 and RLD11 the best potential for the production of biodiesel, when the growth kinetics, lipids accumulation and chlorophyll are modified, by effect of pH.

Key Words: chlorophyll, kinetics, lipids, photosynthetic consortia.

¹ Departamento de Ciencias Ambientales, División Ciencias de la Vida, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato.

* Autor corresponsal: Departamento de Ciencias Ambientales, División Ciencias de la Vida, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato. Ex Hacienda El Copal, Km 9 Carretera Irapuato-Silao, Apartado Postal 311. Código Postal. 36500, Irapuato, Guanajuato, México. Tel: (462) 624 18 89. Ext. 1530. Fax: 6242484. Email: jaquegc1@hotmail.com

Resumen

Ante la problemática de combustibles fósiles, los microorganismos fotosintéticos son una alternativa potencial para la producción de energía renovable. El objetivo de esta investigación fue evaluar el efecto del pH, en la cinética de crecimiento, acumulación de lípidos y el contenido de clorofila de cinco consorcios fotosintéticos dulceacuícolas: 4B1, 4B3, RLD11, EA5 y LA11, inoculados en Medio de Dubos a pH's de 7.00, 8.00 y 8.63, con fotoperiodos de 12 horas luz/oscuridad, durante veinte días, expuestos a una irradiancia de $38\mu\text{Molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, con aireación. El crecimiento se midió a Absorbencias de 600 y 750 nm, cada 48 h, el contenido de lípidos y clorofila se midieron a los veinte días de incubación. RLD11 y EA5 mostraron las mayores Absorbencias a los tres pH's, con valores entre 3.9 y 2.3, a 600 y 750 nm. EA5 presentó la mayor tasa de crecimiento a los tres pH's, tanto a 600 como a 750 nm, observándose valores entre 0.451 y 283 $\text{cel mL}^{-1}\text{día}^{-1}$. Con respecto al tiempo de generación, 4B1 mostro el valor más bajo, a 600nm (3.648 día^{-1}) y EA5 presento el mayor número de generaciones a 600nm y a pH 8.00, con un valor de 1.870 día^{-1} . Con respecto al contenido de lípidos totales, a pH 7.00 los consorcios mostraron diferencia estadística significativa. A pH 8.00 y 8.63, RLD11, EA5 y LA11, también mostraron diferencia estadística significativa. EA5 y LA11 mostraron la mayor acumulación de lípidos a pH 7.00 (23.46 y 23.35 % lípidos en base seca, respectivamente), mientras que 4B1, 4B3 y LA11 mostraron entre 5 y 8 veces menos lípidos a los pH's 8.00 y 8.63 (entre 3.0 y 5.0 % lípidos en base seca). Los consorcios mostraron diferencia estadística significativa en el contenido de clorofila a un mismo pH, a las veinte horas de extracción. RLD11 mostró los valores más altos de clorofila a los tres pH's, con valores entre 22.85 y 9.82 $\mu\text{g L}^{-1}$, en tanto que LA11 mostró los valores más bajos a los pH's de 8.00 y 8.63 (0.10 y 0.09 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente). El contenido de clorofila no mostró diferencia estadística significativa a las diez y veinte horas de extracción a los tres pH's. Por lo que se concluye que los consorcios fotosintéticos dulceacuícolas EA5, LA11 y RLD11 mostraron el mejor potencial para la producción de biodiesel, al modificarse la cinética de crecimiento, acumulación de lípidos y clorofila por efecto del pH.

Palabras clave: cinética, clorofila, consorcios fotosintéticos, lípidos.

Introducción

Con el aumento de la demanda de combustibles fósiles, el precio del petróleo y los problemas ambientales, es importante reducir el uso de dichas reservas y reemplazar parcialmente con fuentes alternas de energía, siendo los microorganismos fotosintéticos una alternativa sustentable para la producción de triglicéridos y su conversión a biodiesel, debido a su eficiencia fotosintética, las altas tasas de crecimiento que les permiten servir como una plataforma eficaz de captura de carbono y a la vez de acumulación de lípidos, pudiendo alcanzar entre 20 y 80% de triglicéridos (Lam y Lee, 2012; Loera y Olguín, 2012; Wahidin *et al.*, 2012; Mohamed *et al.*, 2014; Taher *et al.*, 2014; Wahidin *et al.*, 2014), así mismo, demandan menor consumo de agua y son flexibles ante el tipo y la calidad de la misma, por lo que no comprometen la producción de alimento, forraje y otros productos. El cultivo de microalgas puede llevarse a cabo durante todo el año en tierras no cultivables, obteniendo rendimientos mayores que con cultivos agrícolas tradicionales (Chisti, 2007; Meng *et al.*, 2009; Boffill *et al.*, 2012; Toledo-Cervantes *et al.*, 2013.). Otras características de su crecimiento, es que soportan temperaturas elevadas y pH's extremos, variando en cada especie, siendo el pH 8.00 el más reportado para el crecimiento de microalgas de agua dulce, sin embargo se ha demostrado que las microalgas tales como *Amphora* sp y *Ankistrodesmus* sp crecen sin inhibición a pH's de 9.00 y 10.00, respectivamente (Yago *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2011; Benavente-Valdés *et al.*, 2012; mRawat *et al.*, 2013). Petkov y García (2007), determinaron la composición del aceite de tres especies de *Chlorella* cultivadas bajo distintas condiciones de pH e intensidad lumínica, confirmando la presencia de ácidos grasos: C14:0, C16:0, C16:1, C16:2, C16:3, C18:0, C18:1, C18:2, y α -18:3, estableciendo que cualquier otro perfil lipídico corresponde a impurezas presentes en el cultivo. Nava Ramírez *et al.* (2011), evaluaron el contenido lipídico en microalgas de los géneros *Nitzschia*, *Chlorella* y *Nannochloropsis* para la producción de biodiesel, Toledo-Cervantes *et al.* (2013), reportan la fijación de CO_2 y la acumulación de lípidos en *Scenedesmus obtusiusculus*. Con base a lo mencionado, el cultivo de microalgas se considera una fuente prometedora para la producción de biodiesel, por lo que en esta investigación el objetivo fue evaluar el efecto del pH, en la cinética de crecimiento, acumulación de lípidos totales y el contenido de clorofila a, de cinco consorcios fotosintéticos dulceacuícolas, de la colección del Laboratorio de Biotecnología Ambiental del Departamento de Ciencias Ambientales, Universidad de Guanajuato, México.

Metodología

Material Biológico

Se utilizaron cinco consorcios fotosintéticos dulceacuícolas del Estado de Guanajuato, los cuales corresponden a la colección del Laboratorio de Biotecnología Ambiental, de la División de Ciencias de la Vida de la Universidad de Guanajuato, México (Castro-Barrita, 2012).

Cinética de crecimiento

Los consorcios se inocularon en el Medio Líquido de Dubos, siguiendo la metodología reportada por Mac Faddin (1985), con fotoperiodos de luz/oscuridad de 12 horas, a una irradiancia de $38\mu\text{Molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, con aireación y a pH's de 7.00, 8.00 y 8.63. Los muestreos se realizaron cada 48 h, durante un periodo de veinte días, determinando la Absorbencia a 600 y 750 nm en un espectrofotómetro JENWAY 6305. Se determinó tasa de crecimiento (K), tiempo de generación (TG) y número de generaciones (n)

Lípidos totales

La extracción de lípidos totales, se realizó a partir de la biomasa seca de los consorcios fotosintéticos, a pH's de 7.00, 8.00 y 8.63, a los veinte días de incubación, por medio de la técnica de Bligh y Dyer, reportada por Iverson *et al* (2001). Los cálculos se realizaron mediante la diferencia de peso.

Determinación de Clorofila a

La determinación de clorofila a de los consorcios fotosintéticos a pH's de 7.00, 8.00 y 8.63, se realizó mediante la técnica de Gómez *et al* (2009) a los veinte días de incubación, con diez y veinte horas de extracción, realizando lecturas de absorbencia a 630, 645, 665 y 750 nm.

Ecuaciones

Para determinar la tasa de crecimiento (K), tiempo de generación (TG) y número de generaciones, de los cinco consorcios, se utilizaron las ecuaciones reportadas por Band-Schmidt (1997):

$$K = \frac{(\ln A_f - \ln A_i)}{(t_f - t_i)} \quad \text{Ecuación (1)}$$

$$TG = \frac{\ln 2}{K} \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$n = \frac{t}{TD} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Donde:

Ai: Absorbencia inicial

Af: Absorbencia final del cultivo al final de la fase exponencial

tf – ti: Duración de la fase exponencial en días

Para el contenido de Clorofila a, se utilizó la ecuación reportada por Gómez *et al.* (2009):

$$\text{Chl a} = \frac{(11.6(\text{Abs}_{665} - \text{Abs}_{750}) - 1.31(\text{Abs}_{645} - \text{Abs}_{750}) - 0.14(\text{Abs}_{630} - \text{Abs}_{750}))}{(V_f)(L)} \quad \text{Ecuación (4)}$$

Donde:

Chl a: Clorofila a

A: Absorbencia
 Ve: Volumen del extracto
 Vf: Volumen del filtrado
 L: Longitud de la cubeta

Resultados

Las Absorbencias a 600 nm de los cinco consorcios (4B1, 4B3, RLD11, EA5 y LA11), a una irradiancia de $38 \mu\text{Molm}^2\text{dia}^{-1}$, aireación y pH's 7.00, 8.00 y 8.63, se muestran en la Figura 1. Se puede observar que RLD11 y EA5, presentaron las mayores Absorbencias a los diferentes pH's, con valores entre 2.436 y 3.915, respectivamente, cabe mencionar EA5 presentó el mejor crecimiento a pH 8.00 (2.94), mientras que RLD11 lo presento a pH 8.63 (3.915). En tanto que 4B1, 4B3 y LA11, mostraron las menores Absorbencias al pH 7.00, con valores de 0.233, 0.280 y 0.193, respectivamente, aproximadamente entre catorce y veinte veces menos que RLD11.

Las Absorbencias a 750 nm de 4B3, RLD11 y EA5, a una irradiancia de $38 \mu\text{Molm}^2\text{dia}^{-1}$, aireación y a pH, 8.00, se muestran en la Figura 2. Se puede observar que al igual que a 600 nm, RLD11 y EA5, presentaron las mayores Absorbencias con valores entre 3.765 y 2.328, respectivamente. En tanto que 4B3 mostro el menor crecimiento (0.714). Las cinéticas de crecimiento celular de los consorcios fotosintéticos presentaron una fase de adaptación y una fase exponencial a los diferentes pH's (solo se muestran los datos a pH de 8.00). Lo que indica que dichos consorcios son capaces de crecer en medios neutros y alcalinos con una irradiancia de $38 \mu\text{Molm}^2\text{dia}^{-1}$, resultados similares han sido reportados por otros investigadores como Velasco (2007), Boffill *et al.* (2012) y Yago *et al.* (2012). Morris-Quevedo *et al.* (2004), reportan para *Porphyridium cruentum*, cuatro fases: latencia, exponencial, desaceleración y estacionaria, a 545 nm, con valores entre 0.18 y 1.00. Infante (2012), reporta para *Chorella* sp Absorbencias entre 1.091 y 1.186, a los 15 días de incubación presentando una fase de adaptación y una exponencial, en tanto que para *Chlorella vulgaris*, Absorbencias entre 0.120 y 1.185 a 660nm, a los 10 días de incubación. Garcia-Ochoa (2009), reporta para *Scytonema* sp. Absorbencias a 750nm, con valores entre 0.08 y 0.6, a los 6 y 30 días de incubación. Sin embargo también se ha reportado un crecimiento lineal bajo condiciones autótrofas, en presencia de aire, durante doce días de incubación, con cultivos de *Chlorella vulgaris* (Liang *et al.*, 2009).

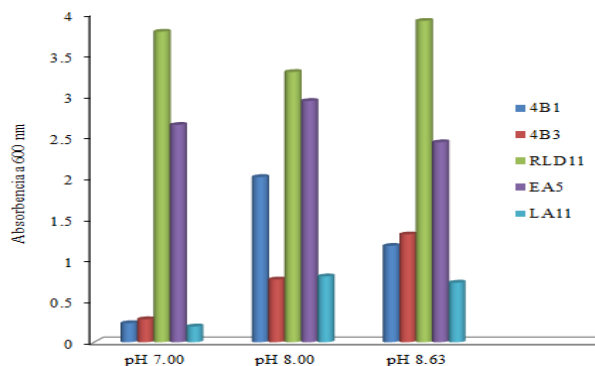


Figura 1. Absorbencias a 600 nm, de los consorcios fotosintéticos a una irradiancia de $38 \mu\text{Molm}^2\text{dia}^{-1}$, aireación y pH's 7.00, 8.00 y 8.63, a los veinte días de incubación.

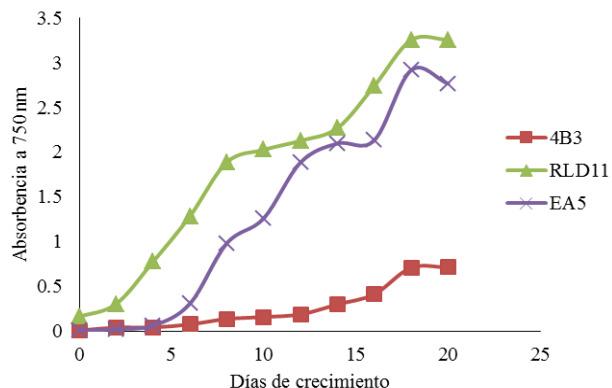


Figura 2. Absorbencias a 750 nm, de los consorcios de 4B3, RLD11 y EA5, a una irradiancia de $38 \mu\text{Molm}^2\text{dia}^{-1}$, aireación y pH 8.00, a los veinte días de incubación.

Las tasas de crecimiento a 600 y 750 nm, de los cinco consorcios fotosintéticos, a los tres pH's, se muestran en la Tabla 1, el consorcio EA5 mostró la mayor tasa de crecimiento a los pH's 7.00, 8.00 y 8.63 tanto a 600 como a 750 nm, observándose valores entre 0.451 y 0.283 $\text{cel mL}^{-1}\text{día}^{-1}$. Por el contrario 4B1 a 600nm a un pH de 7.00, presentó el valor más bajo ($0.078 \text{ cel mL}^{-1}\text{día}^{-1}$) y LA11 a 750nm al mismo pH, mostró valores de $0.020 \text{ cel mL}^{-1}\text{día}^{-1}$.

Con respecto al tiempo de generación de los cinco consorcios fotosintéticos a 600 y 750 nm, a pH 8.00, después de veinte días de incubación (Tabla 2), 4B1 mostró el valor más bajo, a 600nm, (3.648 día⁻¹), de igual manera LA11 a 750nm (4.184 día⁻¹). EA5 presento el mayor número de generaciones para ambas longitudes de onda (5.540 y 5.658). Como era de esperarse a menor tiempo de generación, mayor número de generaciones, sin embargo puede observarse que RLD11 a 750 nm, mostró un comportamiento diferente al resto de los consorcios a pH de 8.63, en el número de generaciones, obteniendo el valor más bajo (1.609 día⁻¹). Cadoret y Bernard (2008), han reportado tasas de crecimiento para microalgas entre 0.200 y 1.840 cel mL⁻¹día⁻¹ y tiempos de generación entre 3.400 y 0.370 día⁻¹, para *Botryococcus braunii* y *Chlorella vulgaris*, en tanto que Prieto y Gómez (2008) muestran para *Dunaliella salina*, valores de tasas de crecimiento entre 0.180 y 0.280 cel mL⁻¹día⁻¹ y un tiempos de generación entre 5.550 y 3.570 día⁻¹. Cabe mencionar que Martin (2010) y Carmen *et al.* (2012), coinciden que la tasa de producción fotosintética para microalgas de agua dulce, es óptima a intervalos de pH entre 7.00 y 9.00, lo que concuerda con los resultados obtenidos en esta investigación.

Tabla 1. Tasa de crecimiento a 600 y 750 nm, de los consorcios fotosintéticos, a una irradiancia de 38 $\mu\text{Molm}^2\text{día}^{-1}$, aireación y pH's 7.00, 8.00 y 8.63, a los veinte días de incubación*

Consortorio	Tasa de crecimiento					
	600 nm (cel mL ⁻¹ día ⁻¹)			750 nm (cel mL ⁻¹ día ⁻¹)		
	pH's					
	7.00	8.00	8.63	7.00	8.00	8.63
4B1	0.078	0.194	0.169	0.093	0.197	0.157
4B3	0.227	0.185	0.195	0.187	0.222	0.198
RLD11	0.158	0.145	0.151	0.161	0.150	0.154
EA5	0.451	0.324	0.283	0.300	0.327	0.298
LA11	0.257	0.160	0.180	0.020	0.167	0.163

* Promedio de cinco repeticiones por consorcio

Tabla 2. Tasa de crecimiento, tiempo de generación y número de generaciones a 600 y 750 nm, de los consorcios fotosintético, a una irradiancia de 38 $\mu\text{Molm}^2\text{día}^{-1}$, aireación y pH 8.00, a los veinte días de incubación*

Consortio	pH 8.00					
	(600 nm)			(750 nm)		
	Tasa de Crecimiento (cel mL ⁻¹ día ⁻¹)	Tiempo de Generación (día ⁻¹)	Número de Generaciones (día ⁻¹)	Tasa de Crecimiento (cel mL ⁻¹ día ⁻¹)	Tiempo de Generación (día ⁻¹)	Número de Generaciones (día ⁻¹)
4B1	0.194	3.648	1.120	0.197	4.906	3.621
4B3	0.185	4.277	1.066	0.222	4.280	3.107
RLD11	0.145	10.200	0.839	0.150	11.000	1.609
EA5	0.324	7.875	1.870	0.327	7.887	3.458
LA11	0.160	4.524	0.925	0.167	4.184	3.432

* Promedio de cinco repeticiones por consorcio

El contenido de lípidos totales de los cinco consorcios fotosintéticos, mostraron diferencia estadística significativa a pH 7.00. A pH 8.00 y 8.63, RLD11, EA5 y LA11, también mostraron diferencia estadística significativa (Figura 4). EA5 y LA11 presentaron la mayor acumulación de lípidos a pH 7.00 (23.46 y 23.35 % lípidos en base seca, respectivamente), mientras que 4B1, 4B3 y LA11 mostraron entre 5 y 8 veces menos lípidos a los pH's 8.00 y 8.63 (entre 3.0 y 5.0 % lípidos en base seca).

Los resultados obtenidos en esta investigación muestran contenidos similares de lípidos, con respecto a los reportados por otros investigadores, al establecer diferentes parámetros físicos para el crecimiento y acumulación de lípidos para microalgas (Retledge, 2002 y Shen *et al.*, 2009). De acuerdo a resultados obtenidos por Terigar y Theegala (2014), la concentración de lípidos para *Nannochloris* sp., *S. capricornutum* y *S. dimorphus*, oscilan entre

8.5% y 29.6% peso seco, entre 6 y 24 días de incubación. Serrano (2012) reporta para *Chlorella vulgaris*, valores entre 2 y 5% de lípidos del peso seco, realizando la extracción por el método de Bligh y Dyer.

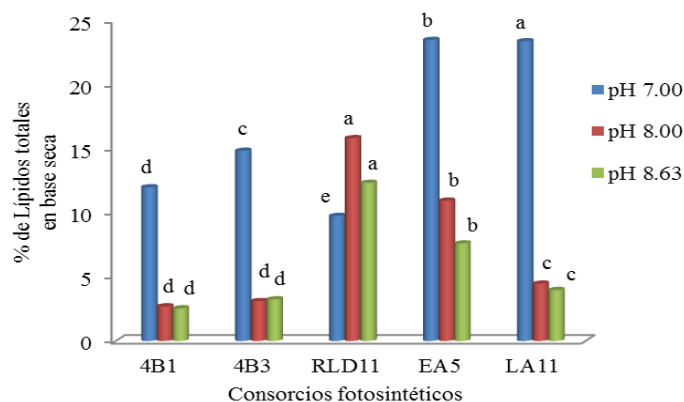


Figura 4. Lípidos Totales de los cinco consorcios, 4B1, 4B3, RLD11, EA5 Y LA11, a pH's 7.00, 8.00 y 8.63, a los veinte días de incubación.

En la Tabla 3, se muestra el contenido de clorofila a, de cinco consorcios fotosintéticos dulceacuícolas (4B1, 4B3, RLD11, EA5 y LA11), expuestos a $38\mu\text{Molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, aireación y pH 7.00, 8.00 y 8.63 a los veinte días después de su inoculación, con veinte horas de extracción, mediante la metodología reportada por Gómez *et al.* (2009), los cuales mostraron diferencia estadística significativa a un mismo pH. RLD11 mostró los valores más altos de clorofila a los tres pH's, con valores entre 22.85 y $9.82\mu\text{gL}^{-1}$, seguido de EA5 con valores entre 15.46 y $8.23\mu\text{gL}^{-1}$. El contenido de clorofila más bajo se presentó a pH 7.00 para el consorcio 4B1, en tanto que a pH's 8.00 y 8.63, LA11 mostró los valores más bajos (0.10 y $0.09\mu\text{gL}^{-1}$, respectivamente). Albertano *et al.* (1971) ha reportado para *Chlorella* sp, a pH 7.00, concentraciones elevadas de clorofila a, lo que concuerda con lo obtenido en esta investigación.

Tabla 3. Contenido de Clorofila a en cinco consorcios fotosintéticos a los 20 días de incubación a pH 7.00, 8.00 y 8.63, con 20 horas de extracción*

Consortio	Clorofila a		
	pH's		
	7.00	8.00	8.63
4B1	0.04d	0.76c	0.88d
4B3	0.21c	0.84c	1.15c
RLD11	22.85a	17.26a	9.82a
EA5	15.46b	8.23b	9.34b
LA11	0.10c	0.10d	0.09e

* Promedio de tres repeticiones, por consorcio, letras diferentes indican diferencia estadística significativa a $p < 0.05$

En la Tabla 4, se muestra el contenido de clorofila a, de RLD11, expuesto a $38\mu\text{Molm}^{-2}\text{s}^{-1}$, aireación y pH 7.00, 8.00 y 8.63 a los veinte días después de la inoculación, a diez y veinte horas de extracción, no mostrando diferencia estadística significativa entre el tiempo de extracción, sin embargo presentó diferencia estadística significativa con respecto a los pH's 7.00, 8.00 y 8.63, con valores entre 9.13 y $23.45\mu\text{gL}^{-1}$ a las diez y veinte horas de extracción. Las microalgas presentan pH's para su crecimiento y producción de pigmentos en toda la escala de pH's, es decir, ácidos, neutros o alcalinos (Bermúdez *et al.*, 2002), en ésta investigación, la mayor producción de clorofila a, se obtuvo a pH's neutros.

Tabla 4. Contenido de Clorofila a en el consorcio fotosintético RLD11, a los 20 días de incubación, a pH's de 7.00, 8.00 y 8.63, con 10 y 20 horas de extracción*

Consortio	Tiempo de extracción (h)	Clorofila a ($\mu\text{g L}^{-1}$)
pH 7.00		
RLD11	10	23.45a
	20	22.85a
pH 8.00		
RLD11	10	17.15b
	20	17.26b
pH 8.63		
RLD11	10	9.13c
	20	9.82c

* Promedio de tres repeticiones, por consorcio, letras diferentes indican diferencia estadística significativa a $p < 0.05$

Conclusiones

Las cinéticas de crecimiento de los cinco consorcios estudiados, siguieron la misma tendencia a las absorbencias de 600 y 750nm. El consorcio EA5 mostró la mejor tasa de crecimiento a los tres pH's estudiados, lo que podría indicar mayor capacidad de adaptación. Los consorcios EA5 y LA11 mostraron una mayor acumulación de lípidos a pH 7.0. En los consorcios 4B1, 4B3 y LA11, la acumulación de lípidos disminuyó a pH 8.00 y 8.63, lo que indica que el pH afectó el metabolismo relacionado con la producción de lípidos. El consorcio RLD11, mostró una mayor producción de clorofila a los tres pH's estudiados, a los veinte días de incubación, lo que indica que el pH no modificó de manera significativa su proceso de fotosíntesis.

Por lo que se concluye que los cinco consorcios fotosintéticos dulceacuícolas estudiados, mostraron diferentes tendencias al modificar el pH, durante la cinética de crecimiento, acumulación de lípidos y clorofila. Así mismo, EA5, LA11 y RLD11 mostraron mejor adaptación o tolerancia a los cambios de pH.

Referencia Bibliografía

- Albertano P., Pinto G. y Santisi S. (1971) *Spermatozopsis acidophila* Kalina (Chlorophyta, Volvocales), a Little-known alga from highly acidic environments, *Giornale Botanico Italiano*, **115**, 65-76.
- Band Schmidt C.J. (1997) Generación biotecnológica para la producción de microalgas, Instituto de industrias UMAR. 24-30.
- Bermudez J. L., Lodeiros C. y Morales E. (2002) Producción de biomasa de la microalga marina *Chroomonas* sp., en función del pH, intensidad luminosa y salinidad, Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (INVEMAR). **31**, 167-182.
- Boffill Y., García A. y Castellanos J. (2012) Estimación cuantitativa preliminar de índices de producción de biomasa microalgal a partir de la reacción de fotosíntesis, *Tecnología Química*, **32**, 26-33.
- Cadoret J.P. and Bernard O. (2008) La production de biocarburant lipidique avec des microalgues: promesses et défis, *Journal de la Société de Biologie*, **202**(3), 201-211.
- Castro-Barrita, L. Aislamiento de Bacterias Fotosintéticas de Agua Dulce Acumuladoras de Ácidos Grasos con Potencial para la Producción de Biodiesel, Tesis de Grado, Maestría en Biociencias. Universidad de Guanajuato. 11 Octubre 2012.
- Chisti Y. (2007) Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, **25**, 294-306.
- García Ochoa M.J. (2009) Cinética de crecimiento y producción de pigmentos en función de la concentración de nitrato de sodio, pH, tasas de reposición e irradiancia en medios de cultivo BG11 semicontinuos, en la cianobacteria *scytonema* spp. procedente del bosque de *polylepis pauta* del páramo de papallacta, Departamento de ciencias de la vida ingeniería en biotecnología. Para la obtención de grado de ingeniero en biotecnología.
- Gómez Luna L.M. (2007) Microalgas: Aspectos ecológicos y biotecnológicos, *Revista Cubana de Química*, **21**(2), 3-20.
- Infante C., Angulo E., Zárate A., Florez J.Z., Barrios F. y Zapata, C. (2012) Propagación de la microalga *Chlorella* sp. en cultivo por lote: Cinética del crecimiento celular, *Avances en Ciencias e Ingeniería* - ISSN: 0718-8706, **3**(2), 154-164.

- Iverson S. J., Lang S.L.C. and Cooper M.H. (2001) Comparison of the Bligh and Dyer and Folch Methods for Total Lipid Determination in a Broad Range of Marine Tissue, Department of Biology, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia B3H 4J1, Canada, **36**(11), 1283-1287.
- Lam M.K. and Lee K.T. (2012) Potential of using organic fertilizer to cultivate *Chlorella vulgaris* for biodiesel production, *Applied Energy*, **94**, 8- 310.
- Liang Y., Sarkany N. and Cui Y. (2009) Biomass and Lipid productivities of *Chlorella vulgaris* under autotrophic, heterotrophic and mixotrophic growth conditions, *Biotechnology letters*, **31**, 1043-1049.
- Loera-Quezada M. M. y Olguín E. J. (2010) Las microalgas oleaginosas como fuente de biodiesel: retos y oportunidades, *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, **1**(1), 91-116.
- Mac Faddin J.F. (1985) Media for isolation-cultivation-identification-maintenance of medical bacteria. London Williams and Wilkins. Baltimore. 652 pp.
- Martin F.P.H. (2010) Optimization of photobioreactor for astaxanthin production in *Chlorella zofingiensis*, Tesis de Maestría en Ingeniería. National University of Singapore.
- Meng X., Yang J., Xu X., Zhang L., Nie Q. and Xian M. (2009) Biodiesel production from oleaginous microorganisms, *Renewable Energy*, **34**(1), 1-5.
- Mohamed A., Ahmed E., Ghosh D. and Hallenbeck-Patrick C. (2014) Characterization of growth and lipid production by *Chlorella* sp. PCH90, a microalga native to Quebec, *Bioresource Technology*, **156**, 20–28.
- Nava Ramírez V., Ramírez López C., Yáñez Meneses J., Gutiérrez Márquez E., Oscar Ortega G. and Fernández Linares L. C. (2011) Evaluación del contenido lipídico en microalgas para la producción de biodiesel, *Technology*, 102: 106–110.
- Park J.B., Craggs R.J. and Shilton A.N. (2011) Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production, *Bioresource Technology*, **102**, 35–42.
- Prieto Arcas A. y Gómez Andrade C. (2008) Influencia de la Intensidad Luminosa sobre el Crecimiento de dos Cepas de *Dunaliella salina* Aisladas de Salinas Venezolanas, *Tecnociencia*, **10**(1), 73-81.
- Ratledge C. and Wynn J. P. (2002) The biochemistry and molecular biology of lipid accumulation in oleaginous microorganisms, *Advances in Applied Microbiology*, **51**, 1-51.
- Serrano Bermúdez L. M. (2012) Estudio de cuatro cepas nativas de microalgas para evaluar su potencial uso en la producción de biodiesel, Tesis de trabajo de grado, para la Magister en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia.
- Shen Y., Pei Z., Yuan W. and Mao E. (2009) Effect of nitrogen and extraction method on algae lipid yield, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, **2**(1), 51-57.
- Taher H., Al-Zuhair S., Al-Marzouqi A.H., Haik Y. and Farid M. (2014) Effective extraction of microalgae lipids from wet biomass for biodiesel production biomass and bioenergy, **30**, 1-9.
- Toledo-Cervantes A., Morales M., Novelo E. and Revah S. (2013) Carbon dioxide fixation and lipid storage by *Scenedesmus obtusiusculus*, *Bioresource Technology*, **130**, 652–658.
- Velasco L. A. (2007) Energetic physiology of the Caribbean scallops *Argopecten nucleus* and *Nodipecten nodosus* fed with different microalgal diets, *Aquaculture*, **270**, 299-311
- Wahidin S., Idris A. and Shaleh S.R.M. (2012) Effect of photoperiod on the growth of unicellular microalgae *Nannochloropsis* sp., *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, **6**, 30-627.
- Wahidin S., Idris A., Sitti R. and Muhamad S. (2014) Rapid biodiesel production using wet microalgae via microwave Irradiation, *Energy Conversion and Management*, **84**, 227–233.
- Yago T., Arakawa H., Morinaga T., Yoshie-Stark Y. and Yoshioka M. (2011) Effect of wavelength of intermittent light on the growth and fatty acid profile of the haptophyte *isochrysis galbana*. *Global Change: Mankind-Marine Environment Interactions*, 43-45.

ENERGIA SOLAR TÉRMICA NO BRASIL: SISTEMA DE INOVAÇÃO E POLÍTICAS DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO

SOLAR TERMAL ENERGY IN BRAZIL: SYSTEM OF INNOVATION AND SCIENCE, TECHNOLOGY AND INNOVATION POLICIES

Luciara Cid Gigante^{1*}
André Tosi Furtado²

Abstract

This article presents and discusses the composition of sectorial system of innovation and national and regional policies that involve the deployment and use of solar thermal energy. The use of solar energy can be considered a means of saving and partially replaces the various energy sources based on fossil fuels which are highly polluting. The main uses are: providing water heating, space heating, heating of swimming pools, drying agricultural products and distillation of sea water in solar plants. The solar energy system that is typically Brazilian consists of two main bodies: the solar collector and the thermal storage tank. In this article, we analyze the sectorial system of innovation in Brazil, at national level, taking into consideration: the activities of Research and Development carried out in universities and research institutes and government policies developed by agencies (federal, state and municipal ones) viewed as components of a single national system that connect with each other globally. It was found that the sectorial system of innovation of solar thermal energy in Brazil is diffuse and composed of agents in various states of the federation. According to the conducted survey, the most active institutions in the studied sector are concentrated in the South (UFRGS, PUC-RS, UFSC, UTFPR, FURG, UFPR) and in the Southeast (UNICAMP, USP, UNESP, UFMG, CEFET/MG, UERJ, PUC-Rio, UFU) of the country. It was found that there are institutionalized regional and local policies that support the adoption of heating and awareness for the importance of this source of clean energy. But there is no specific regulatory framework for this sector nationally. It was concluded that the sectorial system of innovation of solar thermal energy in Brazil is very well structured with the existence of manufacturers and companies that sell and install solar heating systems in the country, but the potential of this system is not fully exploited due to lack of a strict policy requiring the installation of solar heating systems in houses under construction.

Keywords: Innovation system, Solar thermal, Regulatory framework.

¹ Programa de Pós-graduação em Política Científica e Tecnológica, Universidade Estadual de Campinas.

² Departamento de Política Científica e Tecnológica, Universidade Estadual de Campinas.

*Autor correspondente: Departamento de Política Científica e Tecnológica, Universidade Estadual de Campinas. R. João Pandiá Calógeras, 51, UNICAMP – Barão Geraldo, Campinas, SP. CEP: 13083-870. Brasil. E-mail: luciaragigante@yahoo.com.br.

Resumo

Este artigo apresenta e debate a composição do sistema setorial de inovação e as políticas nacionais e regionais que envolvem a implantação e a utilização da energia solar térmica, considerada fonte de energia renovável, no Brasil. O aproveitamento da energia solar pode ser considerado um meio de economizar e, parcialmente, substituir as fontes energéticas baseadas nos combustíveis fósseis, altamente poluentes. As principais formas de utilização são desde o aquecimento de água, de ambientes, de piscinas, secagem de produtos agrícolas e destilação de água em centrais marítimas solares. O sistema de energia solar tipicamente brasileiro é composto por dois corpos principais: o coletor solar e o reservatório térmico. Levou-se em consideração: as atividades de Pesquisa e Desenvolvimento realizadas nas universidades e institutos de pesquisa brasileiros e as políticas governamentais elaboradas por órgãos federais, estaduais e municipais, vistos como componentes de um sistema nacional único com ligações entre si em nível global. Constatou-se que o sistema setorial de inovação da energia solar térmica no Brasil é difuso e composto por agentes em diversos Estados da federação. As instituições mais atuantes concentram-se nas regiões Sul (UFRGS, PUC-RS, UFSC, UTFPR, FURG, UFPR) e Sudeste (UNICAMP, USP, UNESP, UFMG, CEFET/MG, UERJ, PUC-Rio, UFU) do país. Para o setor analisado, constatou-se que existem políticas institucionalizadas regional e localmente que apoiam a adoção de sistemas de aquecimento solar assim como da conscientização da importância dessa fonte limpa de energia. Porém, em âmbito nacional, não existe um quadro regulatório específico para este setor. Concluiu-se que o sistema setorial de inovação da energia solar térmica no Brasil está bem estruturado, com a existência de fabricantes e empresas que comercializam e instalam sistemas de aquecimento solar no país, mas o potencial desse sistema não é totalmente aproveitado devido à falta de uma política rigorosa que obrigue, por exemplo, a instalação dos sistemas de aquecimento solar em residências em construção.

Palavras chave: Sistema de inovação e políticas de ciência, tecnologia e inovação. Energia solar térmica, Quadro regulatório, Sistema de inovação.

Introdução

Atualmente, o sistema energético mundial baseia-se primordialmente em fontes não-renováveis de energia advindas de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) que representam, aproximadamente, 80% do consumo primário de energia. Enquanto a energia nuclear representa 6,9%, da biomassa tradicional provêm 9,3%. Por outro lado, em 2001, as fontes renováveis representavam 4,4% do consumo de energia. Dessa porcentagem, 2,3% correspondia às grandes hidrelétricas e o restante, 2,1%, às “novas fontes renováveis”, que incluem a biomassa moderna (biocombustíveis, eletricidade e aquecimento gerados de resíduos urbanos, agropastoris e de reflorestamentos), energia eólica, solar (fotovoltaica e térmica), de pequenas hidrelétricas, marés e geotérmica (Goldemberg, 2006).

Essa dependência energética dos combustíveis fósseis gera diversos problemas: (a) degradação ambiental em nível local, regional e global; e, (b) dependência externa e segurança de abastecimento. As alterações ambientais vão desde a emissão de gases expelidos com a queima de combustíveis fósseis, que contribuem para o aumento da poluição urbana, responsável por centenas de milhares de mortes anualmente; acidificação das precipitações, causando a destruição de sistemas naturais, culturais e de estruturas feitas pelo homem, além de alterar a composição e o funcionamento do ecossistema; até o agravamento do efeito estufa, fenômeno natural do planeta Terra para manter sua temperatura atmosférica estável (em níveis habitáveis), por meio do aumento da concentração de dióxido de carbono, e outros gases, na atmosfera, provocados pela queima dos combustíveis fósseis e do desflorestamento (Goldemberg, 2006). Por isso, um futuro energético baseado em combustíveis fósseis não é sustentável e a necessidade da expansão da cota de exploração das energias renováveis no sistema energético mundial é cada vez mais urgente.

Com base em dados do Balanço Energético Nacional (Brasil, 2012), pode-se afirmar que o Brasil está no caminho de um futuro sustentável na utilização de combustíveis renováveis e fontes limpas de energia: possui 88,9% da matriz elétrica baseada em fontes renováveis, enquanto a média mundial é de apenas 19,4%, sendo que, em particular, os países da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), contam somente com 18,3% de suas fontes elétricas baseadas em fontes renováveis. A oferta interna de energia no Brasil é suprida pelo

processamento da biomassa de cana, energia hidráulica, lenha, carvão vegetal e lixo (Brasil, 2012). Sendo assim, o objetivo deste artigo é apresentar e debater a composição do sistema setorial de inovação e as políticas nacionais e regionais que envolvem a implantação e a utilização da energia solar térmica, considerada fonte de energia renovável, no Brasil.

Energia solar térmica no Brasil

A tecnologia que compõe o sistema de aquecimento solar se apropria de uma fonte de energia renovável e sustentável (o Sol), abundante e bem distribuído geograficamente e uniformemente frente aos demais recursos energéticos. Esta fonte de energia limpa é isenta de poluição e sua implantação potencializa o desenvolvimento local e o rendimento global da rede de energia elétrica. Além disso, é o método melhor balanceado de geração de eletricidade e aquecimento, tendo em vista a silenciosa geração de energia, ausência de emissões de poluentes e a não utilização de qualquer tipo de combustível em sua implantação ou manutenção (Green, 2000).

A Figura 1 mostra a distribuição da radiação solar na superfície terrestre (Jacobson, Delucchi, 2011). Mapas de radiação solar média anual para o território brasileiro apontam o potencial solar do Brasil, que se situa próximo à linha imaginária do Equador (Martins et al., 2005). Observa-se (Figura 2) que os maiores valores de radiação direta e em plano inclinado ocorrem aproximadamente nas mesmas regiões do país: região compreendida pelo estado do Tocantins, oeste da Bahia e sul dos estados de Maranhão e Piauí durante o período de verão, e na região central e sudeste do país durante a estação seca (agosto a outubro).

Por se apresentar de forma disseminada, e não concentrada, a captação e aproveitamento da energia solar, ao menos para potências elevadas, requerem instalações complexas e custosas. A energia no local da instalação é disponível de forma descontínua, sujeita a alterações periódicas (dia-noite; verão-inverno) e casuais (céu claro-nebuloso), pelo que é necessário prover de dispositivos de acumulação que elevam o custo da instalação (Cometta, 2004). Por outro lado, “a energia solar é uma forma de energia absolutamente pura; não dá origem a fumaça, nem escórias de nenhuma espécie (isenta de rejeitos) e tampouco a descargas de gênero algum” (Cometta, 2004, p. 30). Destes pontos de vista, o aproveitamento da energia solar constitui a solução ideal para a proteção do meio ambiente.

As principais formas de utilização vão desde o aquecimento de água (por meio de captação de calor a baixas temperaturas e acumuladores de calor), aquecimento de ambientes, aquecimento de piscinas, até secagem de produtos agrícolas e destilação de água em centrais marítimas solares (Cometta, 2004). Os meios de captação direta da energia solar são por meio de: (a) estufas (uso de chapas coletoras); (b) espelhos; (c) fotocélulas, e as possíveis combinações entre estes três meios de captação. Entretanto, o rendimento destes sistemas é baixo frente à elevada demanda industrial instalada mesmo que as instalações sejam nos trópicos (ou equatorial), onde a incidência do Sol é mais constante que em áreas de clima temperado (frio).

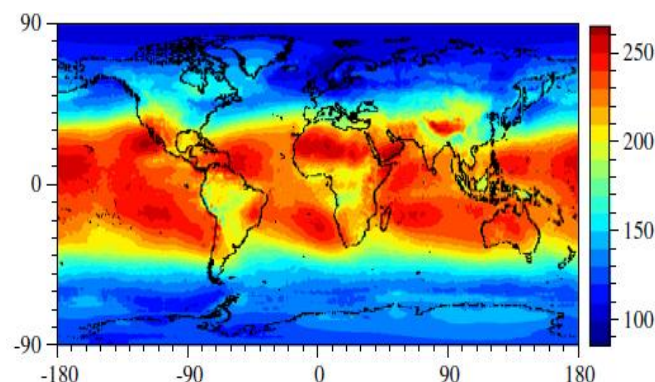


Figura 1. Mapa da média anual de radiação solar para a superfície terrestre.

Fonte: Jacobson e Delucchi, (2011, p. 1160).

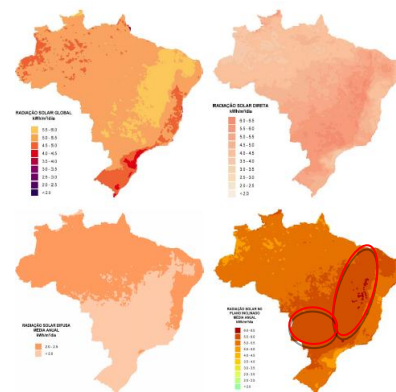


Figura 2. Mapas de radiação solar média anual para o território brasileiro (dados de 2000).

Fonte: Martins et al. (2005, p. 3143).

O sistema de energia solar tipicamente brasileiro (Figura 3) é composto por dois corpos principais (SOLETROL, 2012): o coletor solar, que capta a radiação, e o reservatório térmico (de aço inoxidável, cobre ou material termoplástico), que armazena a água quente para posterior consumo (Camacho, 2011). Em um sistema de aquecimento solar, o coletor é o equipamento responsável pela conversão da energia solar em calor. As tecnologias utilizam, em sua maior parte, coletores solares planos fechados (temperatura $<60^{\circ}\text{C}$) e coletores abertos (sem cobertura) ou de concentração, que são usados em menor escala ($T < 30^{\circ}\text{C}$) (Macedo, 2003; Brito, 2006) e não são facilmente encontrados no Brasil.

Os coletores planos são constituídos, essencialmente, por uma caixa preta com uma cobertura de vidro transparente à radiação solar e uma placa metálica (absorvedora), formada de pequenos tubos metálicos (de cobre) por onde o fluido (água) circula e é aquecido. Essas placas coletoras são dotadas de dispositivos de proteção anticongelamento, que permitem a circulação da água quando o ambiente atinge baixas temperaturas, evitando que ocorra o congelamento da água na placa e o rompimento dos tubos por onde ela circula (Fantinelli, 2006).

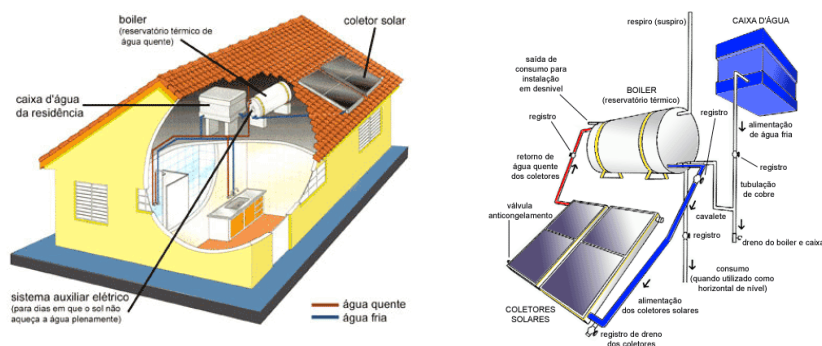


Figura 3. Sistema termossolar típico brasileiro.

Fonte: Soletrol (2012).

O sistema setorial de inovação, incluindo seus principais agentes (fabricantes, empresas instaladoras, pesquisadores, universidades e centros de pesquisa) é caracterizado e descrito na próxima seção.

Sistema Setorial de Inovação

O conceito de sistema nacional de inovação, introduzido por Freeman, em 1987, visa integrar diversos tipos de organizações com diferentes papéis no processo de inovação. Essa abordagem parte do pressuposto de que as relações entre os diversos atores explicam a natureza interativa da inovação, demonstrando que a inovação realizada por empresas não pode ser explicada sem a compreensão de questões dos âmbitos social, político e institucional em nível nacional (Furtado et al., 2011). A inovação é, portanto, resultado da interação de diversos agentes.

Carlsson et al. (2002) apresentam algumas dimensões para os sistemas de inovação: (a) física ou geográfica: foco em um determinado país ou região que determina os limites geográficos do sistema; (b) setor ou tecnologia: devido à difusão das tecnologias de informação e comunicação, há uma dimensão internacional em praticamente toda atividade econômica; (c) tempo: em um sistema com mecanismos internos de *feedback*, a configuração de elementos, atributos e relacionamentos muda constantemente.

Neste artigo, analisou-se o sistema setorial de inovação da energia solar térmica do Brasil, em nível nacional, levando-se em consideração: as atividades de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), realizadas nas universidades e institutos de pesquisa, e as políticas governamentais elaboradas por órgãos federais, estaduais e municipais, vistos como componentes de um sistema nacional único com ligações entre si e em nível global.

Sistemas setoriais de inovação são baseados na ideia de que diferentes setores ou indústrias operam sob diferentes regimes tecnológicos que, por sua vez, caracterizam-se por combinações particulares de oportunidade e de condições

de apropriação dos níveis de acumulação do conhecimento tecnológico e das características relevantes do conhecimento (Carlsson et al., 2002). O sistema setorial de inovação para a energia solar térmica no Brasil é basicamente composto pelas categorias de agentes ilustradas na Figura 4.

O desempenho de um sistema tecnológico emergente é medido por meio de indicadores de geração de conhecimento (número de patentes, número de engenheiros ou cientistas, mobilidades dos profissionais, número de áreas tecnológicas), de difusão do conhecimento (estágio de desenvolvimento, número de regulações, número de licenças distribuídas) e de aplicação do conhecimento (emprego, rotatividade, crescimento, bens financeiros) (Carlsson et al., 2002). Desta forma, é possível verificar o estágio de desenvolvimento de dada tecnologia e sua difusão no sistema de inovação analisado, assim como e quanto o sistema contribui para o crescimento econômico no longo prazo.



Figura 4. Categorias de agentes do sistema setorial de inovação da energia solar térmica no Brasil.

Fonte: elaboração própria.

Sendo assim, constatou-se que o sistema setorial de inovação da energia solar térmica brasileiro é difuso e composto por agentes em diversos Estados da federação. De acordo com o levantamento efetuado, as instituições mais atuantes no setor estudado concentram-se nas regiões Sul (UFRGS, PUC-RS, UFSC, UTFPR, FURG, UFPR) e Sudeste (UNICAMP, USP, UNESP, UFMG, CEFET/MG, UERJ, PUC-Rio, UFU) do país. Os pesquisadores-líderes, que possuem currículos na Plataforma Lattes e Grupos de Pesquisa cadastrados no Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), também estão presentes com maior intensidade nas regiões Sul e Sudeste. Entretanto, é importante ressaltar que as pesquisas de vários grupos citados englobam mais de um tipo de fonte de energia renovável, não se concentrando apenas na energia solar térmica.

Os principais institutos de pesquisas que atuam no setor energético estudado são: (a) Centrais Elétricas Brasileiras S.A. – Eletrobrás; (b) Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL); (c) Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá (IEPA); (d) Instituto de Tecnologia de Pernambuco; (e) Instituto Federal de Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB/Reitoria); (f) Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energias Renováveis e Eficiência Energética da Amazônia (INCT-ERREA); (g) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

As sedes dos maiores fabricantes de componentes para o sistema de aquecimento solar, assim como os agentes em P&D, também se concentram na região Sudeste do país, conforme listado no Quadro 1.

Quadro 1. Principais fabricantes que compõem sistema de inovação para a energia solar térmica no Brasil.

Cidades-Estado	Fabricante
Rio de Janeiro-RJ	Kyocera Solar
Vargem Grande Paulista-SP	Heliodinâmica
Birigui-SP	Solis
Ribeirão Preto-SP	Solartec
Cotia-SP	Tecnosol
São Manuel-SP	Soletrol
Juiz de Fora-MG	Excel Solar

Fonte: elaboração própria.

De acordo com dados oficiais divulgados pela Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento (ABRAVA), há dezenas de empresas cadastradas no Programa de Qualificação de Fornecedores de Sistemas de Aquecimento Solar (Qualisol Brasil). Este programa tem como objetivo garantir ao consumidor a qualidade dos fornecedores de sistemas de aquecimento solar, de modo a permitir: (a) ampliação do conhecimento de fornecedores em relação ao aquecimento solar; (b) ampliação da base de mercado do aquecimento solar e suas diversas aplicações; (c) aumento da qualidade das instalações e, conseqüente, satisfação do consumidor final; (d) melhor e mais duradoura reputação e confiança em sistemas de aquecimento solar nas suas diversas aplicações; (e) crescente interesse e habilidade dos fornecedores na prospecção de novos clientes e estímulo ao surgimento de novos empreendedores.

Deste modo, verificou-se notável concentração de empresas qualificadas nos Estados de São Paulo e Minas Gerais. No entanto, outros Estados, como Goiás, Mato Grosso do Sul e Bahia, que possuem poucos agentes em P&D, também possuem empresas que comercializam e instalam equipamentos nacionais de energia solar térmica no país.

As principais agências de financiamento à pesquisa que apoiaram ou apoiam projetos de P&D para o desenvolvimento de tecnologias ou para a implantação de sistemas de aquecimento no país, são: Caixa Econômica Federal (via doação de recursos); CAPES (concessão de bolsas de pesquisa); CNPq (concessão de bolsas de pesquisa); CPFL (Programa de Eficiência Energética); FAPESP (concessão de bolsas de pesquisa); e, FINEP (Fundo Setorial de Energia (CT-ENERG)).

Como observado, o sistema setorial de inovação brasileiro da energia solar térmica não dialoga eficientemente entre seus diversos atores. O desenvolvimento científico e tecnológico do setor fica, em grande medida, restrito às universidades e institutos de pesquisa enquanto as empresas que fabricam e/ou vendem as tecnologias que compõem o sistema termossolar não incorporam inovações na linha de produção. A tecnologia utilizada no Brasil é defasada frente à utilizada em outras partes do mundo, como, por exemplo, na China.

Chaofeng et al. (2004) afirmam que as tecnologias utilizadas em sistemas termossolares na China são estudadas desde os anos 1970. Devido à pressão da escassez de energia e da poluição ambiental, tecnologias de energia solar térmica se desenvolveram rapidamente na China. Segundo os autores, as principais aplicações incluem o aquecimento solar de água, aquecimento de edifícios, secagem solar e sistemas de refrigeração solar. Zhifeng (2010) e Chaofeng et al. (2004) destacam vários tipos de tecnologias utilizadas na China, dentre elas: (a) lote; (b) placa plana; (c) tubo a vácuo em vidro; (d) torres de energia solar; (e) coletores parabólicos concentradores; (f) sistema solar em pratos; (g) refletores lineares de Fresnel; e, (h) chaminés solares.

O sistema termossolar chinês é levado como exemplo aos países que querem desenvolver esta fonte limpa de energia em seu território. Este artigo não objetivou detalhar o sistema termossolar utilizado na China, mas sim utilizá-lo como comparativo a fim de destacar a defasagem do sistema utilizado no Brasil. Neste sentido, constatou-se que o desenvolvimento de um sistema setorial de inovação depende da existência conjunta de um quadro regulatório nacional que garanta sua implantação. Existem vários tipos de políticas para sustentar o desenvolvimento científico-tecnológico de um setor (tarifas fixas, certificados verdes, *portfólios* de padrões renováveis, subsídios financeiros, etc.). A seção seguinte apresenta as políticas existentes para o setor de energia solar térmica brasileiro.

Políticas de C,T&I para a Energia Solar Térmica no Brasil

Conforme mencionado anteriormente, o sucesso de uma tecnologia depende de uma série de fatores e, para que tenha impacto na sociedade, a tecnologia precisa passar por um longo, incerto (em termos de mercados, avanço tecnológico e políticas que regulam o setor) e doloroso (oportunidades e obstáculos que podem levar ao fracasso) processo de desenvolvimento e difusão. Uma estratégia é a formação de nicho de mercado para aplicações específicas (Schot et al., 1994 apud Bergek et al., 2008). Este processo envolve a identificação de atores empresariais (ou de formuladores de políticas) em segmentos de mercado nos quais as vantagens da nova tecnologia são mais valorizadas do que as suas desvantagens (por exemplo, em termos de custo). A política, neste caso, pode melhorar as oportunidades

empresariais e de aprendizagem por meio da ampliação do espaço protegido. Um exemplo deste tipo de política é a *feed-in-tariffs* (preço fixo), difundida na Alemanha e Espanha.

As políticas de oferta (“*technology push*”) assumem a orientação da oferta pelo processo linear de pesquisa para o desenvolvimento e a difusão. Caracterizada pelos financiamentos em P&D público, pode reduzir diretamente os subinvestimentos em P&D ao estimular inovações radicais. Já as políticas de demanda (“*demand pull*”) partem do pressuposto de que a demanda esperada no mercado é uma chave determinante para a mudança técnica pelo incentivo em novas direções de pesquisa. Concebidas como instrumentos de mercado, em forma de licenças negociáveis, tarifas *feed-in*, ou controle e comando da demanda induzindo a regulação por meio de definições padrões, pode reduzir a incerteza de P&D através da criação de mercados e compensar a desvantagem competitiva causada por efeitos externos negativos. Este tipo de política estimula o fomento, particularmente, de inovações incrementais (Peters et al., 2012).

Globalmente, nota-se que as políticas existentes para o apoio à implantação de sistemas de energias renováveis focam no apoio por meio de subsídios financeiros, instrumentos baseados no mercado (como *portfólios* de padrões renováveis, leilões competitivos e certificados verdes), e créditos fiscais que estimulam a instalação e o uso de equipamentos de geração de eletricidade a partir de fontes renováveis (Shum, Watanabe, 2009). No Brasil, entretanto, as políticas são de demanda, pois criam mercados sem considerar o estágio de desenvolvimento das tecnologias ditas mais eficientes que precisam substituir as menos eficientes. Existem, portanto, políticas que incentivam a adoção das energias renováveis no Brasil, mas não para o desenvolvimento de tecnologias necessárias à implantação destas (Quadro 2). Constatou-se, portanto, que existem políticas institucionalizadas regional e localmente que apoiam a adoção de sistemas de aquecimento e a conscientização para a importância da utilização dessa fonte de energia limpa.

Quadro 2. Ações e políticas para a implantação de sistemas de energia solar térmica no Brasil.

Ator	Ano	Iniciativa	Resultado
Ministério de Minas e Energia	1988	Plano Diretor para a criação do Programa Nacional de Energia Solar (PRO-SOLAR)	Não conseguiu vencer as barreiras que se colocavam na época: as da conjuntura nacional que envolvia a redução dos preços internacionais do petróleo e as descobertas de reservas significativas no Brasil.
Fabricantes junto a Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento (ABRAVA)	1990	Estruturação de um setor específico de aquecimento termossolar dentro da entidade	Articulou a criação de um mercado estimulado por linhas de financiamento e incentivos fiscais
Governo federal	1996	Criação do Programa de Incentivos às Energias Renováveis (PIER)	Promoveu o desenvolvimento da energia termossolar, fotovoltaica e eólica com recursos financeiros administrados pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES)
Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG)	1993	Desenvolveu um sistema simplificado de fácil construção de aquecedor solar	Instalou dez unidades e atualmente, atua no Programa Energia Inteligente – Projeto Conviver Solar junto ao Governo do Estado de Minas Gerais e a Companhia de Habitação do Estado de Minas Gerais (Cohab) – instalou mais de 230 sistemas.
COPEL-PR/Eletróbás	1996	Instalação de aquecedores solares	Implantou 203 aquecedores solares na Ilha do Mel
Eletropaulo-SP e ABRAVA	1996	Instalação de aquecedores solares	Realizou uma experiência piloto em um edifício de 20 apartamentos para moradores de baixa renda na capital paulista
Câmara dos Deputados	2001	Projeto de lei propondo a elaboração do Programa Nacional de Instalação de Coletores Solares (PROSOL)	Encontra-se parado na Comissão de Finanças e Tributação da Câmara Federal
Associação Brasileira de	2009	NBR 15.747-1:2009 (“Sistemas solares	Possibilitaram a inclusão dos sistemas de

Normas Técnicas (ABNT)		térmicos e seus componentes - coletores solares Parte 1: requisitos gerais”), vinculada à ISO 9488:1999 (“ <i>Solar energy – vocabular</i> ”)	aquecimento de água por energia solar no Programa Brasileiro de Etiquetagem e agora podem receber o selo de eficiência energética do Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica (PROCEL), coordenado pelo INMETRO
Departamento Nacional de Aquecimento Solar (DASOL), vinculado à ABRAVA	2012	Programa Cidade Solar	Este programa inclui de incentivos financeiros a legislações, diretrizes e normas para a promoção do uso de tecnologias solares

Fonte: BRASIL (1996), Fantinelli (2006), DASOL (2012), ABNT (2014), ABRAVA (2012).

Porém, em âmbito nacional, não existe um quadro regulatório específico para o setor. Segundo o DASOL (2012), o Brasil possui hoje 37 leis aprovadas para o setor de aquecimento solar, sendo 25 municipais e 12 estaduais, possuindo outras 30 em tramitação: 1 municipal, 13 estaduais e 6 federais. Os Estados que possuem leis aprovadas são: Goiás, Mato Grosso, Minas Gerais, Paraná, Pernambuco, Rio de Janeiro e Santa Catarina. Há leis em tramitação na cidade de São José dos Campos e outras nos Estados de São Paulo, Minas Gerais, Salvador e Distrito Federal.

A próxima seção apresenta as conclusões deste estudo, destacando os pontos principais do que foi comentado sobre a viabilização da implantação de fontes renováveis de energia, em especial da solar térmica no Brasil.

Conclusões

Este artigo apresentou um diagnóstico do sistema setorial de inovação da energia solar térmica no Brasil e as políticas regionais e locais a ele associadas, destacando a ausência de um quadro regulatório nacional para o setor. Constatou-se que os financiamentos são pontuais e restritos a apenas uma parte da população (baixa renda, via Caixa Econômica Federal), enquanto deveriam ser mais amplos e disponíveis em linhas de crédito para o financiamento da compra e instalação de equipamentos de sistemas de aquecimento solar para toda a população. O sistema setorial de inovação está muito bem estruturado com a existência de fabricantes e empresas que comercializam e instalam sistemas de aquecimento solar no país, mas o potencial desse sistema não é totalmente aproveitado devido à falta de uma política federal que obrigue, por exemplo, a instalação de sistemas de energia solar térmica em residências em construção.

O sistema energético, assim como qualquer regime tecnológico, trabalha sob uma dinâmica de substituição competitiva em um ambiente sob rápida mudança tecnológica e incerteza (Devezas et al., 2008). Com isso, os agentes de P&D têm papel importante no desenvolvimento tecnológico. Por isso, um fator importante que integra esse sistema de inovação são os pesquisadores de universidades e institutos de pesquisa que, apesar de estarem difusos por todo o Brasil, não criam parcerias com fabricantes e empresas e deixam de aproveitar o potencial do sistema de inovação existente. O desenvolvimento científico e tecnológico no setor analisado é insipiente e não caminha no mesmo ritmo que a fabricação de equipamentos cuja demanda acabará forçando o desenvolvimento tecnológico por parte dos agentes de P&D.

A viabilização da adoção de sistemas de aquecimento solar, assim como de outras fontes renováveis, pode ocorrer se a taxa de mudança técnica for mantida fazendo com que tecnologias de energias renováveis possam competir com os combustíveis fósseis para a produção de eletricidade. Na prática, os impostos são confrontados com o problema da aceitabilidade política e, além disso, um imposto ambiental pode não ser suficiente para estimular o processo de aprendizagem dinâmico necessário para reduzir os custos (Menanteau et al., 2003). O estabelecimento de políticas setoriais que considerem a difusão de cada tecnologia determinará o sucesso do sistema de inovação. Essas políticas são de longo prazo, seria um erro supor o contrário, visto que é este o fator que proporciona segurança suficiente para que um investidor se engaje no setor (Bergek, Jacobsson, 2010).

Sendo assim, a busca por um modelo fechado de política de C,T&I é inadequada, assim como o transplante de uma política de um país para implantação em outro que possua características diferentes nos mais diversos aspectos. Não existe solução tecnológica única e a viabilidade de um sistema também é determinada por seus usuários nos

primeiros estágios de desenvolvimento. A combinação de políticas de demanda e de oferta é indicada nos mais diversos casos (Mowery et al., 2010).

Agradecimentos. *Agradecemos ao Prof. Dr. Moacir Gigante pela revisão e comentários dispendidos a este trabalho. Agradecemos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da pesquisa.*

Referências

- ABRAVA. Associação Brasileira de Refrigeração, Ar Condicionado, Ventilação e Aquecimento. Departamento Nacional de Aquecimento Solar. DASOL. Disponível em: <<http://www.dasolabrava.org.br/quem-somos/>>. Acesso em: 29 out. 2012.
- Bergek A. et al. (2008) Functions in innovation systems: a framework for analyzing energy system dynamics and identifying goals for system-building activities by entrepreneurs and policymakers. In: Foxon T.J., Kohler J., Oughton C. (Eds.). *Innovation for a low carbon economy*. Cheltenham, Northampton: Edwards Elgar.
- Bergek A., Jacobsson S. (2010) Are tradable green certificates a cost-effective policy driving technical change or a rent-generation machine? Lessons from Sweden 2003-2008. *Energy Policy*, 38, 1255-1271.
- BRASIL. (2012) Empresa de Pesquisa Energética. *Balanço energético nacional 2012 – ano base 2011: resultados preliminares*. Rio de Janeiro: EPE.
- BRASIL. (1996) PLS Nº 27/96, que cria o Programa de Incentivos a Energias Renováveis – PIER, e dá outras providências.
- Brito J.C. (2006) *Estudo sobre piscina solar*. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Camacho G.B. (2011) *A energia solar e a utilização racional de energia em edifícios de acordo com os regulamentos em vigor*. Dissertação (Mestrado)- Universidade da Madeira, Ilha da Madeira, Portugal.
- Carlsson B. et al. (2002) Innovation systems: analytical and methodological issues. *Research Policy*, 31, 233-245.
- CEMIG. Companhia Energética de Minas Gerais. (2012) *Famílias de Ituiutaba recebem aquecimento solar*. Disponível em: <<http://www.cemig.com.br/SalaDeImprensa/Paginas/Fam%C3%ADliasItuiutaba.aspx>>. Acesso em: 5 nov. 2012.
- Chaofeng X. et al. (2004) Solar thermal utilization in China. *Renewable Energy*, 29, 1549-1556.
- Cometta E. (2004) *Energia solar: utilização e empregos práticos*. [s.l.]: Hemus.
- CPFL. Companhia Paulista de Força e Luz. (2012) *CPFL Leste Paulista instala aquecedores solares em São José do Rio Pardo*. Disponível em: <<http://www.cpfl.com.br/SaladeImprensa/Releases/tabid/154/EntryId/671/CPFL-Leste-Paulista-instala-aquecedores-solares-em-Sao-Jose-do-Rio-Pardo.aspx>>. Acesso em: 5 nov. 2012.
- Devezas T. et al. (2008) Energy scenarios: toward a new energy paradigm. *Futures*, 40, 1-16.
- Fantinelli J.T. (2006) *Análise da evolução de ações na difusão do aquecimento solar de água para habitações populares Estudo de caso em Contagem – MG*. Tese (Doutorado)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- Furtado A.T. et al. (2011) The Brazilian sugarcane innovation system. *Energy Policy*, 39, 156-166.
- Goldemberg J. (2006) The promise of clean energy. *Energy Policy*, 34, 2185-2190.
- Green M.A. (2000) Photovoltaics: technology overview. *Energy Policy*, 28, 989-998.
- Jacobson M.Z., Delucchi M.A. (2011) Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. *Energy Policy*, 39, 1154-1169.
- Macedo I.C. (2003) *Estado da arte e tendências tecnológicas para energia*. CGEE, CTEneg.
- Martins F.R. et al. (2005) Mapas de irradiação solar para o Brasil: resultados do Projeto SWERA. In: *Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, 12, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Goiânia, p. 3137-3145.
- Mowery D.C et al. (2010) Technology policy and global warming: why new policy models are needed (or why putting new wine in old bottles won't work). *Research Policy*, 39, 1011-1023.
- Peters M. et al. (2012) The impact of technology-push and demand-pull policies on technical change – does the locus of policies matter? *Research Policy*, in press.
- Shum K.L., Watanabe C. (2009) An innovation management approach for renewable energy deployment - the case of solar photovoltaic (PV) technology. *Energy Policy*, 37:9, 3535-3544.
- SOLETROL. (2012) *Aquecedores solares de água*. Disponível em: <<http://www.soletrol.com.br/>>. Acesso em: 2 nov. 2012.
- Zhifeng W. (2010) Prospectives for China's solar thermal power technology development. *Energy*, 35, 4417-4420.

DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚDRICO CONTENIDO EN EL BIOGÁS, CON SOLUCIONES DE BAJO COSTO.

DECLINE OF THE CONCENTRATION OF HYDROGEN SULFIDE CONTENT IN BIOGAS WITH LOW COST SOLUTIONS

José Aurelio Sosa Olivier ¹
José Ramón Laines Canepa ¹

Abstract

The presence of CO₂ and H₂S in biogas significantly reduces their quality. The use of biogas in the process of generating energy, produces SO₂, a precursor in the formation of highly corrosive H₂SO₄. The H₂S must be kept <10 ppm, to increase the life of the spark plugs and the metal parts of the motor-generator. The purpose of this is to evaluate the H₂S removal capacity (RE_{H₂S}) contained in the wet biogas, using commercial grade reagents. Solutions were prepared to 1M Ca(OH)₂ and NaHCO₃ Kitasato flasks using 18.02 g 21 g respectively in 250 ml of distilled water. Another solution of 250 ml of hydrogen peroxide with commercial grade H₂O₂ 3.34 g / 100 ml , giving a calculated molarity of 0.98m . The biogas used had 30% CO₂ and a concentration > 500 ppm H₂S. The results showed that the Ca(OH)₂ had the highest efficiency and Re_{CO₂} RE_{H₂S} with a 98.69 % and 18.42 % respectively. The results of the molar yield of Ca(OH)₂, NaHCO₃ and H₂O₂ were 0.41 , 0.003 and 0.011 Moles to Moles H₂S reagent retained in respectively . The cost of removal of H₂S using the best treatment is 5.78 \$/m³ of biogas. The Ca(OH)₂ is an economical , easy to acquire and simple application , in improving the quality of biogas, for digesters that are installed in rural area .

Key Words (en negritas): Lime, Ca(OH)₂, CO₂ , H₂S, Removal.

¹ Institución de trabajo de autor. Autores con la misma adscripción comparten superíndice. En este caso autor 1 y autor 2 tienen la misma Institución de trabajo). Estilo Normal, Fuente Times New Roman, tamaño 9, alineación de párrafo justificado, espacio sencillo. Colocar primero el departamento y luego la institución, evitando abreviaturas (Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México).

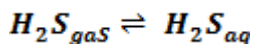
Resumen

El biogás es un combustible natural generado en un proceso bioquímico de degradación de la materia orgánica. La presencia de CO₂ y H₂S en el biogás, reduce significativamente su calidad. El uso del biogás en los procesos de generación de energía, produce SO₂, precursor en la formación de H₂SO₄ altamente corrosivo. El H₂S se debe mantenerse <10 ppm, para aumentar la vida útil de las bujías y las piezas metálicas del moto generador. El objetivo del presente es evaluar la capacidad de remoción de H₂S (RE_{H₂S}) contenido en el biogás por vía húmeda, utilizando reactivos de grado comercial. Se prepararon soluciones a 1M de Ca(OH)₂ y NaHCO₃ en matraces kitasato, utilizando 18.02 g y 21 g respectivamente, en 250 ml de agua destilada. Otra solución de 250 ml de peróxido de hidrogeno de grado comercial con 3.34 g H₂O₂ /100 ml, dando una molaridad calculada de 0.98M. El biogás utilizado poseía 30% de CO₂ y una concentración >500 ppm de H₂S. Los resultados demostraron que el Ca(OH)₂ obtuvo la mayor eficiencia de RE_{H₂S} y RE_{CO₂}, con un 98.69% y 18.42% respectivamente. Los resultados del rendimiento molar del Ca(OH)₂, NaHCO₃ y H₂O₂, fueron 0.41, 0.003 y 0.011 Moles de H₂S retenidos en Moles de reactivo, respectivamente. El costo de remoción del H₂S utilizando el mejor tratamiento es de \$5.78 pesos / m³ de biogás. El Ca(OH)₂ es una opción económica, de fácil adquisición y sencilla aplicación, en el mejoramiento de la calidad del biogás, para biodigestores que se instalan en zona rurales.

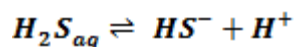
Palabras clave: Cal, Ca(OH)₂, CO₂, H₂S, Remoción.

Introducción

El trabajo debe contemplar por lo menos los siguientes puntos: Objetivo del trabajo (mencionarlo dentro de la sección de “Introducción”), Metodología, Resultados, Conclusiones y Referencias bibliográficas. Escriba la Introducción y el resto del texto del trabajo utilizando estilo Normal, Fuente Times New Roman, tamaño 10, alineación de párrafo justificado, sin sangría, con espacio entre líneas sencillo. Dejar un espacio en blanco entre párrafos. Todo el trabajo deberá ser configurado en tamaño de página carta (216 x 280 mm) con espacio sencillo entre líneas, Estilo Normal, con los siguientes márgenes: El biogás es un combustible natural generado a partir de un proceso bioquímico de degradación de la materia orgánica. Aguilar y Botero (2006) afirman que el biogás es una mezcla de gases, que se compone de CH₄, CO₂, N₂, H₂, O₂ y H₂S. Biogás con al menos 50% de CH₄, es apto para su uso en moto generadores de energía eléctrica, un mayor porcentaje de CH₄ aumenta la eficiencia del motor y su generador (FAO, 1986). Porpatham *et al.* (2008) mencionan que la presencia de CO₂ y H₂S en el biogás, reduce significativamente su calidad. El CO₂ es el contaminante de mayor volumen en el biogás, lo que provoca una reducción en el poder calorífico, y al reducirlo aumenta el volumen del metano (Rongwong *et al.* 2012). Sin embargo no es recomendable que se elimine por completo el CO₂, ya que este compuestos impiden que el biogás detone cuando se somete a compresión, pero si existe un exceso (>45%) provoca una pérdida de fuerza en los motores (Coto *et al.* 2007; FAO 1986). Porpatham *et al.* (2008) mencionan que la reducción del nivel de CO₂ produce un aumento en la eficiencia térmica en aproximadamente un 3% y un aumento en la potencia de salida en alrededor de 2%. Budavari (1996) menciona que el ácido sulfhídrico (H₂S), es un compuesto toxico, inflamable y venenoso. El H₂S posee propiedades corrosivas a ciertos materiales (hierro, cobre, cemento, etc.), también es dañino a cultivos y vegetación en general (Morgan *et al.* 2001). El uso del biogás en los procesos de generación de energía (por combustión), genera SO₂, precursor en la formación de H₂SO₄ altamente corrosivo. El H₂S se debe mantener en 10 ppm o menos para así poder alargar la vida útil de las bujías y evitar la corrosión interna de las piezas metálicas del motor. Por ello existe la necesidad de reducir la concentración de H₂S para cualquier posible aprovechamiento del biogás (Abatzoglou y Boivin 2009). Durante años han surgido métodos físicos, químicos y actualmente biológicos, para la remoción del H₂S. Existen dos categorías que diferencian los procesos de remoción, los métodos por vía húmeda y por vía seca. El proceso por vía húmeda consiste en hacer fluir el gas contaminado, promoviendo el contacto con el adsorbente mediante un proceso de rocío, sistema Venturi, lechos empacados, reactores burbujeantes y bandejas (Manahan, 2007). Sin embargo algo importante a considerar en los métodos por vía húmeda es la disociación del H₂S en el agua, como se muestra en las ecuaciones. (1) y (2).

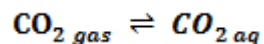


Ecuación (1)

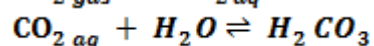


Ecuación (2)

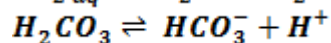
En la desulfuración del biogás por vía húmeda, existe también la disociación del CO_2 en el agua, como se muestra en las ecuaciones (3), (4) y (5), formándose ácidos carbonícos, que disminuyen los valores de pH de las soluciones, en compuestos oxidantes se puede presentar una disminución del potencial de oxidación-reducción (ORP) debido al agotamiento del reactivo.



Ecuación (3)



Ecuación (4)



Ecuación (5)

Algunos métodos de remoción por vía húmeda son los reportados por Xu *et al.* (2011) usando $FeCl_3$ y $Ca(OH)_2$ en la inhibición del H_2S en un relleno sanitario, ambos reactivos poseen rendimientos favorables, pero el $Ca(OH)_2$ no presenta riesgo ambiental en su manejo posterior. Krischan *et al.* (2012) utilizando $NaOH$, $NaHCO_3$ y H_2O_2 , siendo el mejor tratamiento el peróxido de hidrógeno, con un 97% de remoción y un consumo de 0.25 mol de H_2S / mol de H_2O_2 . Plaza *et al.* (2007) reporta una eficiencia de remoción del 99.9% en el H_2S al usar el $Ca(OH)_2$. Patsias *et al.* (2005) mencionan el uso de sales de Ca (CaO y $Ca(OH)_2$) en la captura de SO_2 , poseen rendimientos del 70%. Porpatham *et al.* (2008) utilizaron $Ca(OH)_2$ en la reducción de CO_2 contenido en el biogás, disminuyendo un 10% del volumen. Tippayawong y Thanompongchart (2010) reportan rendimientos de 0.18 kg CO_2 / Kg de CaO en la purificación de biogás, equivalente a un 91.5 % de eficiencia de remoción (RE), además de un 100% de RE para el H_2S . Panza y Belgiamo (2010) utilizando $NaOH$, obtuvieron entre un 85 a un 90% de remoción de H_2S . Krischan *et al.* (2012) menciona que en los procesos de absorción alcalina, la absorción del CO_2 , es ligeramente superior, a la absorción del H_2S , lo que produce un mayor consumo por la remoción del CO_2 , lo cual incrementa los costos de operación del proceso de desulfuración del biogás. Ferrer *et al.* (2011) y Velo (2006), mencionan que la digestión anaerobia es una tecnología apropiada para mejorar el uso de la energía tradicional de los recursos de biomasa, especialmente en las zonas rurales de los países en desarrollo. Rajkumar *et al.* (2007) mencionan que existen de 6 a 8 millones de familias usuarias de biodigestores anaerobios en China e India, utilizando el biogás en la cocción de alimentos e iluminación, y 800 plantas de biogás operando en granjas agrícolas de Europa y Norte América. El uso de biogás, tiene mayor demanda en zonas rurales, por lo que es necesario determinar procesos de remoción de H_2S y CO_2 , que sean de bajo costo y fácil operación, para los usuarios y operadores de los biodigestores en zonas rurales. Por lo tanto el objetivo del presente trabajo es evaluar la capacidad de remoción de H_2S contenido en el biogás por vía húmeda, utilizando soluciones de $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$, H_2O_2 , de grado comercial.

Método

Se evaluó la disminución en la concentración de H_2S y CO_2 , de tres agentes químicos diferentes de grado comercial.

Preparación y características de las soluciones

Se prepararon soluciones de $Ca(OH)_2$ y $NaHCO_3$, utilizando 18.02 g y 21 g respectivamente, en 250 ml de agua destilada. La solución de peróxido de hidrógeno de grado comercial, posee 3.34 H_2O_2 g / 100 ml, por lo cual, al usar 250 ml, la molaridad calculada fue de 0.98 M. Las pruebas fueron realizadas en matraces kitasato de 250 ml. Las características de las soluciones y costo por unidad experimental (UE) se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de las soluciones

Solución	[C]	pH	CE (mS)	ORP (mV)	SDT (ppt)	T (°C)	\$ por UE
$Ca(OH)_2$	1M	12.34	7.78	-321.3	3.91	28	18.04
$NaHCO_3$	1M	7.94	-	-67.03	-	28	18.84
H_2O_2	0.98M	3.38	0.65	175.5	0.32	28	4.50
H_2O	-	9.1	0.17	-134.8	0.08	28	18

Todas las pruebas se contrastaron con una solución testigo, utilizando solamente agua destilada, bajo las mismas condiciones de operación.

Características del biogás

El biogás utilizado se obtuvo del biodigestor anaerobio instalado en la División Académica de Ciencias Biológicas (DACBiol) de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (Figura 1).



Figura 1. Biodigestor instalado en la DACBiol

Se tomó 1 m³ de biogás, haciéndolo fluir por una trampa de agua y un medidor de volumen, utilizando una bomba para biogás y almacenándolo en un reservorio de polietileno de 1m³, todos los instrumentos utilizados son marca PUXIN®. El biogás se caracterizó con un equipo marca Dräger® modelo Xam-7000.

Tabla 2. Características del biogás

% CO ₂	[H ₂ S] ppm
29.57±1.37	391.40±971

Experimento

Se montó un sistema (Figura 2), iniciando con un reservorio de biogás de 1 m³, conectado a través de mangueras de 9 mm a una bomba marca PUXIN®, se colocó un medidor de gas, para controlar los volúmenes de entrada, se introdujo 15 cm de manguera a través de un tapón agujerado, llegando a 1 cm de separación con respecto a la base del matraz kitasato (UE), que contuvieron las soluciones evaluadas. Los matraces (UE's) se colocaron en una parrilla magnética con agitador, a la salida del matraz se conectó a una trampa de agua (un matraz kitasato vacío), buscando captar remanentes de la solución evaluada. El equipo de medición de gas marca Dräger® Xam-7000, se conectó en la línea de gas saliente de la trampa de agua, con una conexión "T" y una válvula de paso, la conducción del biogás finaliza con su quemado en un mechero rustico.



Figura 2. Sistema de tratamiento experimental

Resultados

Porcentaje de remoción (%RE)

Los resultados de %RE se muestran en las Figuras (3) y (4) para H_2S y CO_2 , respectivamente.

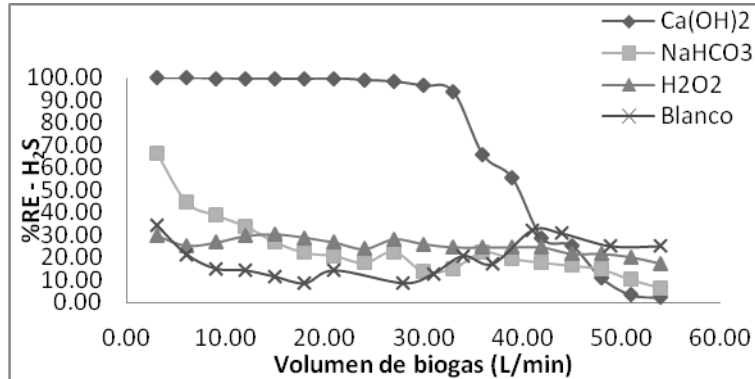


Figura 3. % de remoción de H_2S

La Figura 2 muestra los $\%RE_{H_2S}$ para cada tratamiento, se puede observar que los resultados para el $Ca(OH)_2$ tiene rendimientos cercanos al 100% por más de 30 litros de biogás fluido. A partir de los 30 litros, se observa un decaimiento abrupto hasta alcanzar un nulo $\%RE_{H_2S}$. Los demás tratamientos muestran comportamientos similares, teniendo %RE ligeramente significativos, pero durante el proceso se mantuvieron con %RE cercanos al 30%.

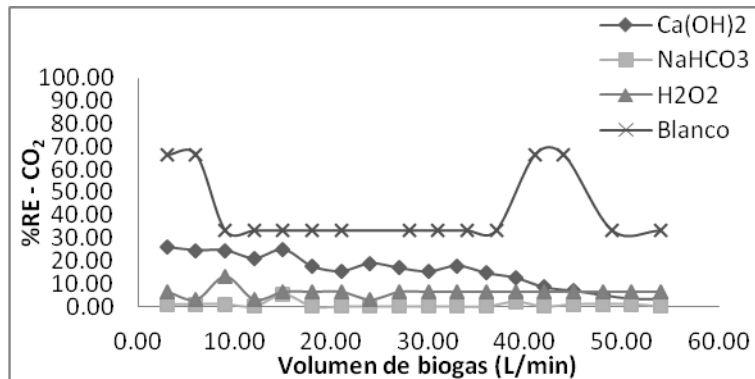


Figura 4. % de remoción del CO_2

La Figura 3 se muestra que el tratamiento con el mejor $\%RE_{CO_2}$, fue para el blanco, esto debido a una disociación, como se muestra en la ecuación (4) y (5). En segundo término el tratamiento con $Ca(OH)_2$, manteniendo valores cercanos al 20% de RE durante los primeros 30 litros.

Valores fisicoquímicos

Los valores de pH presentaron una disminución para el tratamiento con $Ca(OH)_2$ y el blanco, por la liberación de compuestos ácidos y por la disociación de los gases contaminantes. Se observó un incremento en el tratamiento con H_2O_2 , esto puede explicarse en la ecuación (5). El tratamiento con $NaHCO_3$ no presentó cambios significativos, durante la operación del sistema. La conductividad eléctrica (CE) muestran un decaimiento a partir de los 30 litros de biogás, de valores de 8 a 2 mS, con el tratamiento de $Ca(OH)_2$, los demás tratamientos no presentan valores significativos. Los valores de ORP presente un incremento en el tratamiento con $Ca(OH)_2$, de valores negativos a valores positivos, al igual que para el blanco.

Análisis estadístico

Para los valores de $\%RE_{H_2S}$ se aplicó una prueba de Kruskal-Wallis, obteniendo un valor de $p=0.004$ lo cual indica que existen diferencias altamente significativas entre los tratamientos. Haciendo el test de Mann-Whitney, se determinó que el tratamiento con $Ca(OH)_2$ tiene diferencias altamente significativas con respecto a los otros dos tratamientos, incluyendo el blanco. El análisis estadístico de los valores de $\%RE_{CO_2}$ fue con una prueba de ANOVA con un valor de $p=0.0001$, lo cual indica que existen diferencias altamente significativas. Se realizó una prueba de Tukey para conocer que el tratamiento Blanco es diferente de todos los demás y de igual manera el tratamiento con $Ca(OH)_2$, como se muestra en la Figura 5 a y b.

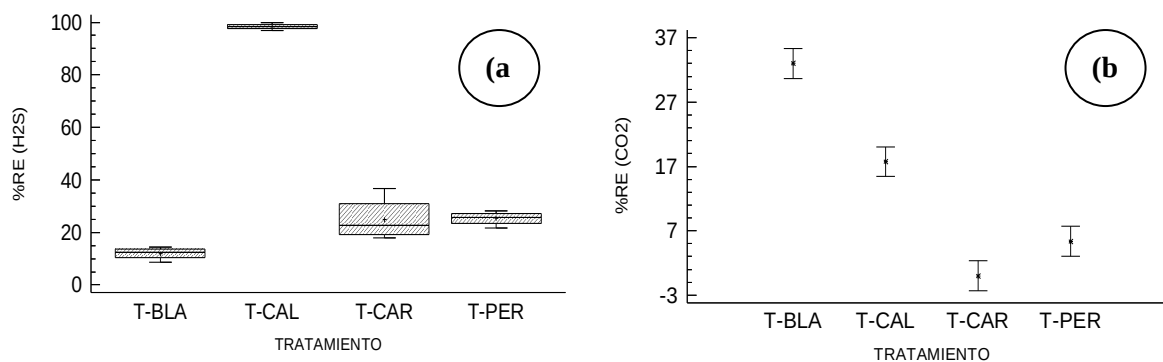


Figura 5. Análisis estadístico del $\%RE_{H_2S}$ y $\%RE_{CO_2}$

Rendimientos

Los resultados del rendimiento molar, del $Ca(OH)_2$, $NaHCO_3$ y H_2O_2 , fueron 0.041; 0.003 y 0.011 Moles de H_2S retenidos en Moles de reactivo, respectivamente (Figura 6). Por lo tanto, el costo de remoción de $1 m^3$ de biogás con 500 ppm de H_2S , utilizando $Ca(OH)_2$, cuyo tratamiento tuvo mayores rendimientos, es de \$5.78 pesos.

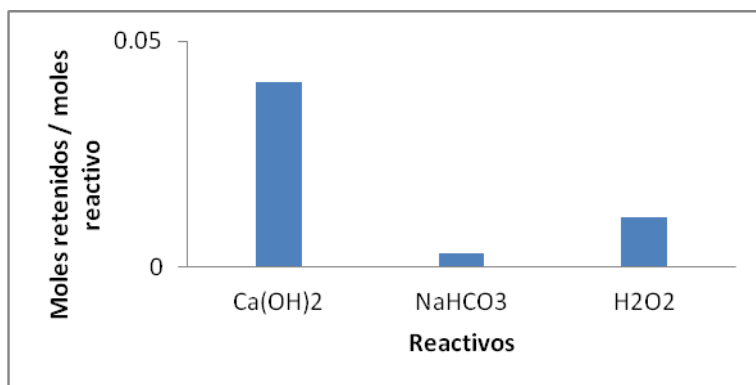


Figura 6. Rendimiento molar de los reactivos

Discusión

Los resultados del $\%RE_{H_2S}$ indican que el tratamiento con $Ca(OH)_2$ tiene una eficiencia del 98.69%, similar a lo reportado por Plaza et al. (2007). Sin embargo, los valores obtenidos $\%RE_{H_2S}$ de 26.57% para el tratamiento de H_2O_2 difiere por mucho con lo obtenido por Krischan et al. (2012). Los valores obtenidos del $\%RE_{CO_2}$ fueron de un 18.42% el con tratamiento $Ca(OH)_2$, porcentaje mayor que el obtenido por Porpatham et al. (2008). Los valores de pH obtenidos indican una ligera acidez de 6.74, reafirma lo reportado por Xu et al. (2011), puesto que los valores de pH no hacen que las soluciones se conviertan en un residuo peligroso. Con respecto a los valores detectados por el Testigo, en la disminución tanto del H_2S como del CO_2 , se corrobora lo mencionado por la EPA (2003).

Monitoreo y evaluación

La operación del sistema experimental fue a un flujo de 1 l/min. Las unidades experimentales colocadas sobre una parrilla magnética, se agitaron a 150 rpm para evitar la sedimentación del reactivo ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) favoreciendo el contacto entre el reactivo y el gas crudo. Cada 3 litros se monitorearon las concentraciones de salida de H_2S y CO_2 . También se midieron parámetros fisicoquímicos, pH y potencial óxido reducción (ORP) con un equipo HANNA® HI-9126; conductividad eléctrica (CE) con un equipo HANNA® HI-98312 y la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) fue medida con un equipo HANNA® HI-99550. A partir de los resultados obtenidos generados en el proceso de purificación del biogás, se determinó la eficiencia de remoción (RE) propuestas por Moreno y Moral (2007):

$$\%RE = \frac{(C_E - C_S)}{C_E} \cdot 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Dónde %RE, es la eficiencia de remoción en %, CE es la concentración de entrada del contaminante y CS la concentración de salida. Cada experimento se realizó por triplicado y el promedio de los resultados se analizó estadísticamente mediante un paquete estadístico STATGRAPHICS® plus 5.1. Para determinar los rendimientos molares, se utilizarán las ecuaciones propuestas por Marta (2005), las cuales se describen a continuación.

$$\text{Moles de H}_2\text{S retenidos por blanco} = (A_{\text{Blanco}})(C_0 \cdot 10^{-6}) \left(\frac{Q}{22400} \right) \left(\frac{M_{\text{reactivo}}}{m_{\text{reactivo}}} \right) \quad \text{Ecuación (7)}$$

$$\text{Moles de H}_2\text{S retenidos por tratam.} = (A_{\text{Tratam.}})(C_0 \cdot 10^{-6}) \left(\frac{Q}{22400} \right) \left(\frac{M_{\text{reactivo}}}{m_{\text{reactivo}}} \right) \quad \text{Ecuación (8)}$$

Dónde A_{Blanco} es el área bajo la curva del blanco, $A_{\text{Tratam.}}$ Área bajo la curva del tratamiento, C_0 es la concentración inicial del H_2S , Q flujo de operación del sistema, 22400 es una constante propuesta por el autor, M_{reactivo} son los Moles del sorbente y m_{reactivo} es la masa del reactivo. Al final el valor real de moles retenidos de H_2S , por acción del reactivo, se obtiene a partir de la diferencia de ambas relaciones, como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\text{Moles de H}_2\text{S retenidos} = \text{Moles de H}_2\text{S retenidos por blanco} - \text{Moles de H}_2\text{S retenidos por tratm.} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Del grupo de tratamiento por vía húmeda, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, estadísticamente fue el mejor tratamiento. Los rendimientos obtenidos con los reactivos H_2O_2 y NaHCO_3 comercial, podrían incrementarse con el uso de productos grado reactivo, sin embargo para esta investigación se busca determinar los reactivos de grado comercial, que mejor rendimientos tengan, dando opciones económicas, de fácil adquisición, sobre todo para biodigestores que se instalan en zona rurales. Los valores de pH finales de la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, no caen dentro del rango que establece la NOM-052-SEMARNAT-2005, por lo que las soluciones agotadas, no se consideran como residuos peligrosos. La importancia de los resultados, da pauta a la implementación de sistemas de remoción de H_2S , a modo de salud, seguridad y protección ambiental, potencializando reactivos de fácil adquisición y manejo.

Referencias

- Abatzoglou N. and Boivin S. (2009). A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 3, 42–71.
- Aguilar F. y Botero R. (2006). Los beneficios económicos totales de la producción de biogás utilizando un biodigestor de polietileno de bajo costo. *Tierra Trop.* 2:1, 15 - 25.
- Budavari, S. (1996). *The Merck Index: An Encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals.* Merck & Co. 12th ed. New York.
- FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, CL) (1986). Curso de capacitación de “Reciclaje de materias orgánicas y biogás”: Una experiencia en China. Oficina Regional para América Latina y el Caribe. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Santiago de Chile, CL. 392 p.
- Ferrer I., Garfí M., Uggetti E., Ferrer L. Calderon A., Velo E. (2011). Biogas production in low-cost household digesters at the Peruvian Andes. *Biomass and Bioenergy.* 35, 1668 – 674.
- Krischan J., Makaruk A., Harasek M. (2012). Design and scale-up of an oxidative scrubbing process for the selective removal of hydrogen sulfide from biogas. *Journal of Hazardous Materials.* 49– 56.
- Maina P. and Mbarawa M. (2011). Enhancement of lime reactivity by addition of diatomite. *Fuel Processing Technology.* 92, 1910–1919.

- Manahan Stanley (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. Editorial Reverté, España. 725 p.
- Marta B. (2005). Reactivity of acid gas pollutants with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at low temperature in the presence of water vapor. Tesis Maester Ingenierring Chemical. Universitat de Barcelona, Barcelona, p. 172.
- Morgan-Sagastume J.M., Revah S. Y Noyola A. (1999). Malos olores en plantas de tratamiento de aguas residuales: su control a través de procesos biotecnológicos. *Ingeniería y Ciencias Ambientales*, Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales S.C. (FEMISCA). 10, 41p.
- Panza D., Belgiorno V. (2010). Hydrogen sulphide removal from landfill gas. *Process Safety and Environmental Protection*. 88, 420–424.
- Patsias A., Nimmo W., Gibbs B., Williams P. (2005). Calcium-based sorbents for simultaneous NO_x/SO_x reduction in a down-fired furnace. *Fuel*. 84, 1864–1873.
- Plaza C., Xu Q., Townsend T., Bitton G. and Booth M. (2007). Evaluation of alternative landfill cover soils for attenuating hydrogen sulfide from construction and demolition (C&D) debris landfills. *Journal of Environmental Management*. 84, 314–322.
- Porpatham E., Ramesh A., Nagalingam B. (2008). Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel*. 87, 1651–1659.
- Rajkumar E. (2007). Biogas: Can It Be an Important Source of Energy? issue of ESPR, 14(1), 1-5.
- Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N. Jiraratananon R. (2012). Simultaneous absorption of CO_2 and H_2S from biogas by capillary membrane contactor. *Journal of Membrane Science*. 38– 47.
- Tippayawong N. and P. Thanompongchart. (2010). Biogas quality upgrade by simultaneous removal of CO_2 and H_2S in a packed column reactor. *Energy*. 35, 4531 – 4535.
- Velo E. Aprovechamiento energético de la biomasa. In: Velo E, Sneij J, Delclo` s J, editors. *Energía, participación y sostenibilidad. Tecnología para el desarrollo humano*. Barcelona: Ingeniería Sin Fronteras - ISF. 131 - 144.
- Xu Q., Townsend T., and Bitton G. (2011). Inhibition of hydrogen sulfide generation from disposed gypsum drywall using chemical inhibitors. *Journal of Hazardous Materials* 191, 204–211.

BRAZILIAN CDM RENEWABLE ENERGY PROJECTS: STATUS AND CONTRIBUTION TO GHG EMISSION REDUCTION

PROJETOS DE ENERGIA RENOVÁVEL NO ÂMBITO DO MDL NO BRASIL: STATUS E CONTRIBUIÇÃO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GEE

Alice de Moraes Falleiro^{1*}
José Célio Silveira Andrade²
Jamile Oliveira Santos³

Abstract

Climate change can affect the electric power generation in Brazil, which have structured its energy matrix mainly from hydroelectric power (77%). It committed itself to voluntarily reducing its GHG emissions between 36.1%-38.9% by 2020 and 61% of the Brazilian CDM projects are renewable energy ones. Most of the CDM renewable energy projects in the world (51%) and in Brazil (53%) employ the ACM 002 methodology. The ACM 0002 provides a consolidated baseline methodology for grid-connected electricity generation from renewable sources to the CDM project makers. This paper evaluates the status and the contribution of Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects to GHG emission reduction. A database was built with secondary data collected from 98 Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects approved during the first period of the Kyoto Protocol (2005-2012). The results show that 48% of Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects are small hydropower plants and 46% are wind farms. In relation to the regional distribution of these projects in the country, the Northeast, South and Southeast regions concentrate the majority of CDM ACM 0002 renewable energy projects, with 40%, 24% and 21% respectively. These projects contribute with a reduction of 21 million tCO₂e between 2005-2012. In conclusion, this paper defends that Brazilian CDM renewable energy projects could make a contribution to GHG emission reduction for the post-Kyoto period. CDM renewable energy projects are important for reducing GHG emissions and to promoting a cleaner energy matrix and sustainable development in developing countries.

Keywords: ACM 0002 methodology, Brazil, Clean Development Mechanism, Climate Change, Kyoto Protocol, Renewable Energy.

¹*DESA – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Calle: Roraima, 1000. Barrio: Camobi. Campus Universitário. Ciudad: Santa Maria. Estado: Rio Grande do Sul. Código postal: 97105900. País: Brasil. Email: alice.falleiro@gmail.com

² Núcleo de Pós-Graduação em Administração (NPGA). Universidade Federal da Bahia (UFBA). Calle: Av. Reitor Miguel Calmon, s/n Barrio: Vale do Canela, Código postal: 40110-100, Ciudad: Salvador, Estado: Bahia, País: Brasil, E-mail: celiosa@ufba.br.

³ Programa de Engenharia Industrial (PEI). Universidade Federal da Bahia (UFBA). Calle: Escola Politécnica, Aristides Novis, nº 2, 6º Andar Barrio: Federação, EP-UFB. Código Postal: 40.210-630. Ciudad: Salvador, Estado: Bahia, País: Brasil, E-mail: jamiles@ufba.br

Resumen

As mudanças climáticas podem afetar a geração de energia elétrica no Brasil, que tem sua matriz energética, estruturada, principalmente, a partir da energia hidrelétrica (77%). O país comprometeu-se a reduzir voluntariamente suas emissões de GEE entre 36,1% - 38,9% até 2020 e 61% dos projetos de MDL brasileiros são de energia renovável. A maioria dos projetos de MDL no mundo de energia renovável utilizam a metodologia ACM 0002 (51%) e no Brasil (53%). A ACM 0002 fornece uma metodologia de linha de base consolidada para geração de eletricidade conectada à rede, a partir de fontes renováveis para os projetos de MDL. Este artigo analisa a contribuição desses projetos para a redução das emissões de GEE. Um banco de dados foi construído com dados secundários coletados dos 98 projetos de energia renovável localizados no Brasil e desenvolvidos de acordo com a metodologia ACM 0002 durante o primeiro período do Protocolo de Quioto (2005-2012). Os resultados mostram que 48% dos referidos projetos são pequenas centrais hidrelétricas e 46% são parques eólicos. Em relação à distribuição regional, o Nordeste e as regiões Sul e Sudeste concentram a maioria dos projetos com 40%, 24% e 21%, respectivamente. Estes projetos contribuem com uma redução de 21 milhões de tCO₂e entre 2005-2012. Em conclusão, este artigo acredita que os projetos brasileiros de MDL de energias renováveis podem contribuir para a redução das emissões de GEE no período após Quioto. Os projetos de MDL de energia renovável são importantes para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, para a promoção de uma matriz energética mais limpa e para o desenvolvimento sustentável nos países em desenvolvimento.

Palavras - chave: Metodologia ACM 0002, Brasil, Mecanismos de Desenvolvimento Limpo, Mudança Climática, Protocolo de Quioto, Energias Renováveis.

Introduction

The challenges faced by the global community and national governments, in terms of climate change impacts, making a cleaner energy sector an imperative need. Existing challenges are aggravated by the expected growth in global energy demand, resulting from increased population and income. The replacement of fossil fuels by renewable energy plays a critical role for a cleaner energy sector, along with other changes, particularly the increase in energy efficiency (UNEP, 2011).

The Brazilian energy matrix has characteristics that favor the development of a cleaner energy production. However, climate change may affect the energy generation in Brazil: 77% of electricity production is from hydroelectric power (MME, 2010). Even presenting a cleaner energy matrix, Brazil is among the largest GHG emitters in the world. At COP 15 in Copenhagen, Brazil committed itself to voluntarily reducing its GHG emissions between 36.1%-38.9% by 2020. This commitment was ratified by the National Policy on Climate Change (NPCC) on December 2009 (Motta et al, 2011). It should reduce between 1.168 to 1.259 million ton of CO₂ equivalent (CO₂e) by 2020.

Brazil is among the countries with the largest number of CDM projects in the world, behind China and India. In Latin America, it is the country with the largest number of CDM projects. The main objective of CDM projects is to decrease the GHG emissions and promote sustainable development through the implementation of cleaner technologies and promotion of renewable energies in the host countries (Andrade et al, 2010). Brazil has a leading role in Latin America and worldwide regarding CDM renewable energy projects. Most of the Brazilian CDM projects are renewable energy ones and were developed according to the ACM 0002 methodology. The ACM 002 provides a consolidated baseline methodology for grid-connected electricity generation from renewable sources to the CDM project makers (UNFCCC, 2013b). ACM 0002 Methodology is a consolidated baseline methodology for grid-connected electricity generation from renewable sources. This methodology is applicable to grid-connected renewable power generation project activities such as: installing a new power plant at a site where no renewable power plant was operated prior to the implementation of the project activity; or retrofitting/replacing of an existing plant (UNFCCC, 2013b).

The predominance of CDM ACM 0002 renewable energy projects observed in Brazil is also present in most countries in Latin America. CDM ACM 0002 renewable energy projects have an important role in the diversification of the Brazilian energy matrix (Telesforo and Loiola, 2009). Table 1 shows the comparison of projects registered by December 2012 at the UNFCCC under the CDM in Brazil, Latin America and in the world.

Table 1 – Number of CDM projects in Brazil, Latin America and worldwide during the first period of the Kyoto Protocol.

Region	Quantity	Percentage (%)
Brazil	299	4.2
Latin America	865	12
Total World	7147	100

Source: Elaborated by authors, based on data from UNFCCC (2013a).

According to Table 1, Brazil has around 4,2 % of CDM projects in the world, registered in the first period of the Kyoto Protocol (UNFCCC, 2013a). Latin America has 12% of the projects in the same period. In Latin America, Brazil represents 35% of registered CDM projects, which further highlights the importance of the country in mitigating GHG emissions. Brazil leads the number of CDM projects in the period 2005-2012, followed by Mexico (see Figure 01).

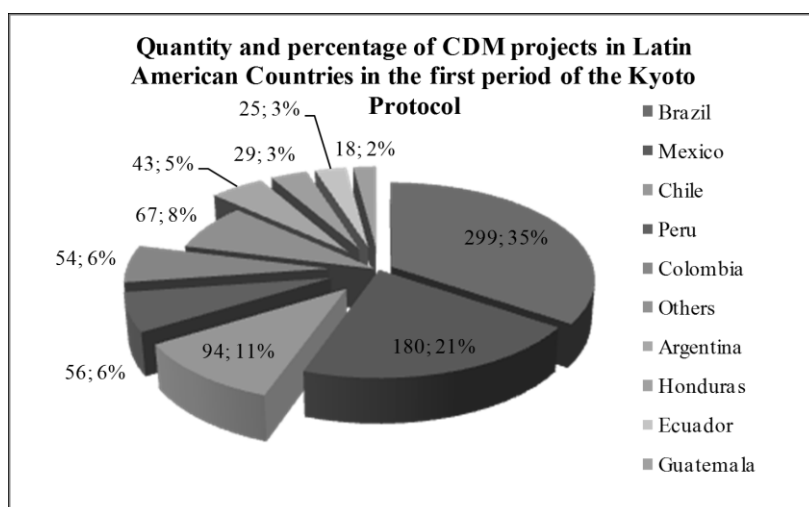


Figure 1 - Distribution of registered CDM projects in Latin America in the first period of the Kyoto Protocol (2005-2012).

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

Table 2 shows the prevalence of CDM renewable energy projects in Brazil. The ACM 0002 methodology was present in most of the CDM projects registered in the first period of the Kyoto Protocol, in Brazil (53%), Latin America (48%) and worldwide (51%).

Table 2 – Number of CDM ACM 0002 renewable energy projects in Brazil and worldwide.

CDM projects registered with the UNFCCC during the first period of the Kyoto Protocol	Brazil	Latin America	World
Total projects	299	865	7.147
Total renewable energy projects	185	531	6.026
Percentage of renewable energy projects	61%	61%	84%
Renewable energy project in accordance with the ACM 0002 methodology	98	257	3.104
Percentage of projects according to ACM0002	53%	48%	51%

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

The amount of Brazilian CDM renewable energy projects developed in accordance with the ACM 0002 methodology between 2005-2012 was 98. The year 2012 had the highest number of approvals (52) and registrations (65). This is due to the end of the first period of the Kyoto Protocol, which took place in December 2012. The European Union, the biggest buyer of carbon credits, announced they would only buy the Certified Emission Reductions (CER) in the carbon market from projects registered by that date, which explains the large number of projects registered during the year 2012, as compared to the previous years (Word Bank, 2013).

Figure 2 shows the percentage of CDM renewable energy projects registered in the first period of the Kyoto Protocol in Latin America. Most of these projects are concentrated in Honduras (100%), Peru (88%), Guatemala (83%), Chile (71%), Ecuador (68%) and Brazil (62%).

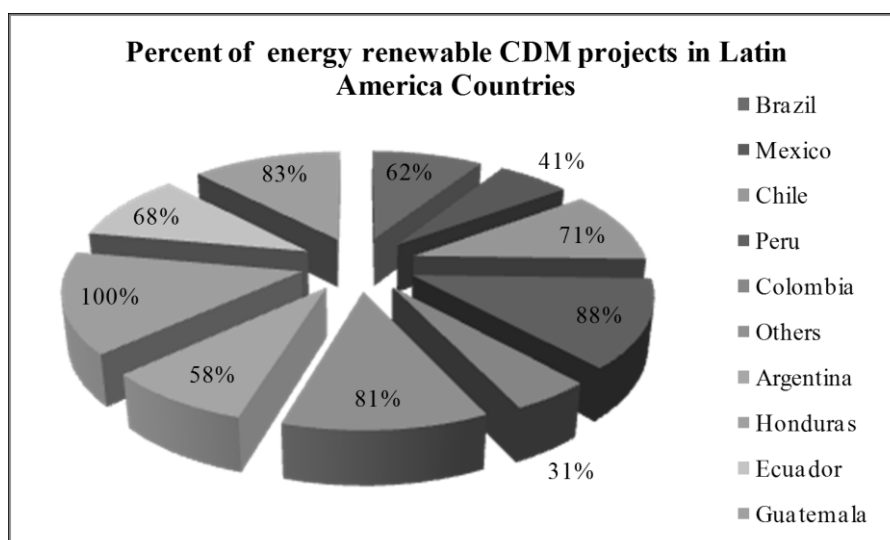


Figure 2 - Distribution of registered CDM renewable energy projects in Latin America in the first period of the Kyoto Protocol (2005-2012).

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

However, the ACM 0002 methodology are most presented in CDM renewable energy projects located in Peru (57%), Brazil (53%), Chile (46%) and Mexico (45%) (See Figure 3).

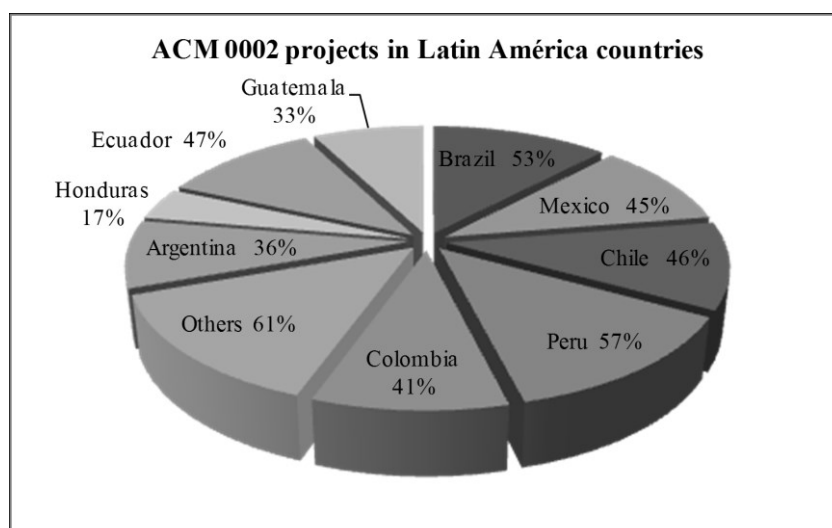


Figure 3 - Distribution of registered CDM renewable energy projects according to ACM 0002 methodology in Latin America in the first period of the Kyoto Protocol (2005-2012).

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

This paper evaluates the status and the contribution of Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects to GHG emission reduction. In order to do this study, an empirical database was built with secondary data collected from 98 Project Design Documents (PDD) of Brazilian CDM ACM 0002 renewable projects approved between 2005-2012. A documentary content analysis technique was used to acquire secondary data from the PDD's.

Methodology

To operationalize the theoretical framework, an empirical database was built with secondary data collected from 98 Project Design Documents (PDD) of Brazilian CDM renewable projects approved by December, 2012. A documentary content analysis technique was used to acquire secondary data from the PDDs.

The development of the work followed some stages. First, research on themes that guide the current study was carried out, through literature and document analysis, exploring books, theses, dissertations, articles, technical reports and databases of national and international data. In the second stage, content analysis of the Project Design Document (PDD) for each project registered with UNFCCC by December 2012 and developed with the ACM 0002 methodological tool ACM 0002 "Consolidated baseline methodology for grid-connected electricity generation from renewable sources" was performed. In addition to using data from the UNFCCC, information regarding the approval of projects listed in the MCTI website was also used.

This delimitation of the study is justified by the importance of diagnosing CDM projects during the first period of the global agreement, making real knowledge about these projects possible. So, there was a mapping of all carbon market projects registered from 2005, when Brazil had the first renewable energy project registered and the Protocol entered into force, until the last record during the first period of the Protocol, i.e., until December 31st, 2012.

Results and conclusions

The status and the contribution of Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects to GHG emission reduction are presented below. Concerning the crediting period of the project, it can be fixed (10 years) or renewable (07 years at first, with the possibility of renewing it for two other 7-year periods, adding 21 years of selling carbon credits). According to the results, 89% of projects presents renewable crediting period, as shown in Figure 4.

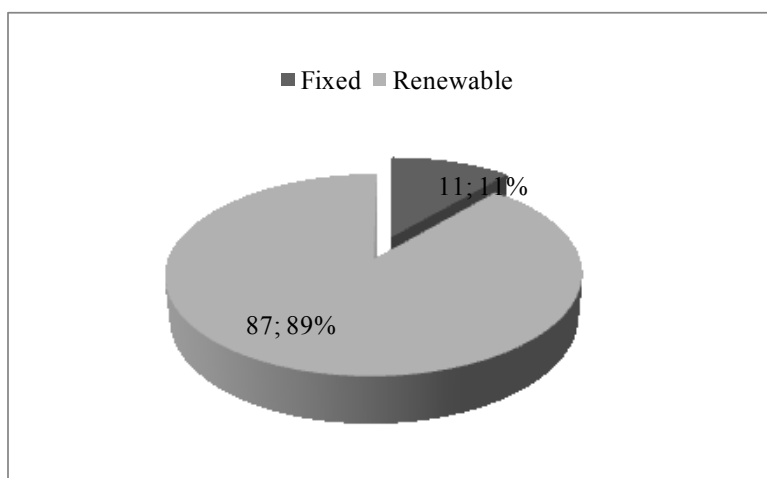


Figure 4 - Crediting periods of the projects

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

Brazil has mostly projects with renewable crediting period, i.e., among the 98 projects, 87 have renewable crediting period and only 11 have a fixed one. Of the 65 projects registered in 2012, only 4 projects presented a period of sale of fixed loans, which may signal that, despite the uncertainty, there is still a bet by the owners of the projects in the carbon market. Regarding the size, CDM ACM 0002 renewable energy projects can be small scale, large scale or both. It was found that only 3% of the projects are small scale and almost all of the projects, 97%, are large scale (Figure 5).

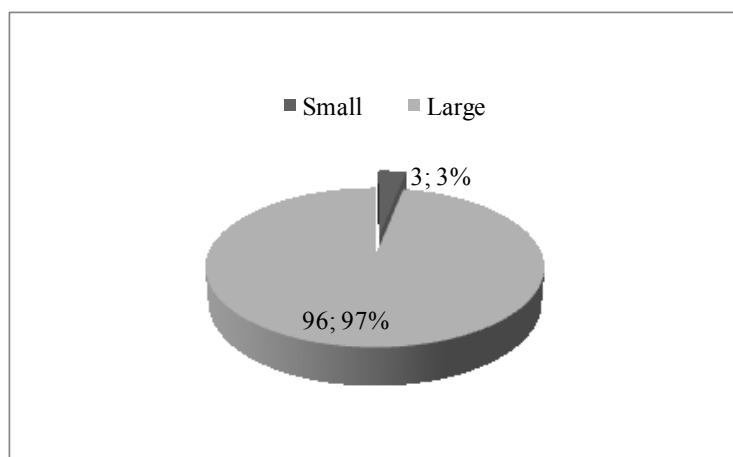


Figure 5 – Type of project size: small or large.

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

The types of source of renewable energy generation projects are hydro, wind, biomass and biogas power plants. 48% of projects are hydroelectric power (37 Small Hydropower Plant – SHP – and 10 Hydro Power Plants - HPP) and 46% are wind power (45 wind farms projects) as shown in Figure 6. Only 5% are biomass power plants and 1% is landfill biogas power plant projects.

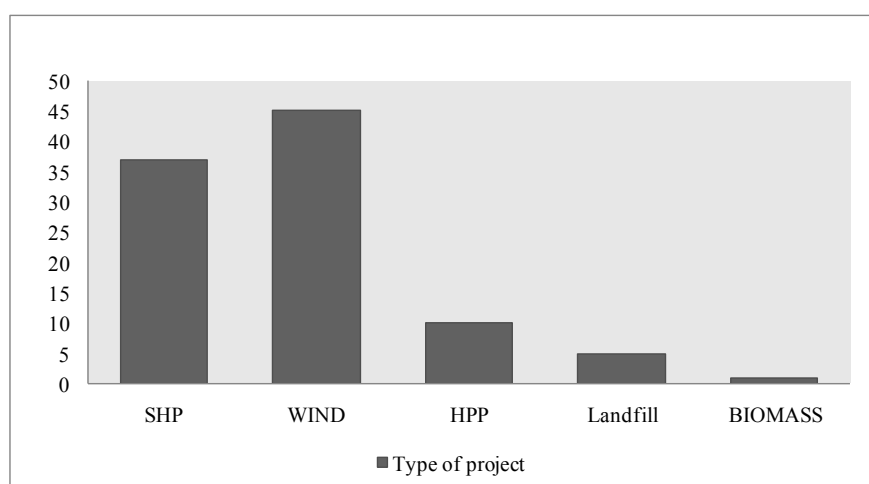


Figure 6 - Type of renewable source used

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

The predominance of hydropower and wind farm projects is due to the fact that Brazil presents comparative and competitive advantages that favor this type of project on the Northeast and South and Southeast regions. The Northeast Region, with the highest incidence of winds, has the highest concentration of wind farm projects, and the South and Southeast, with the highest incidence of river falls, have the highest amount of hydropower projects. The Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects are concentrated in 7 out of 26 states and in 3 out of 5 geographic regions of the country. The region with the largest number of projects is the Northeast (40%), followed by the South and Southeast, which have 24% and 21%, respectively, as shown in Figure 7.

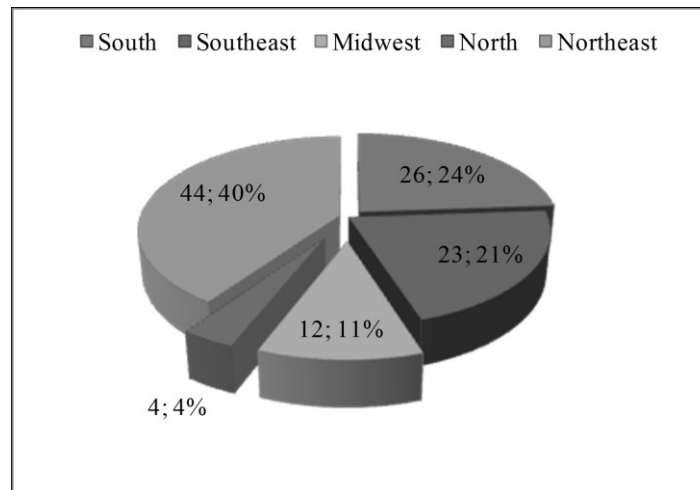


Figure 7 – Type of project by geographic region

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

Regarding the number of projects by state (see Figure 08), Rio Grande do Sul state in the South region concentrates 21% of Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects (11SHP, 02 HPP, 07 wind farms and 01biomass power plant). Rio Grande do Norte state in the Northeast region has 14% of projects (14 large-scale wind farms).

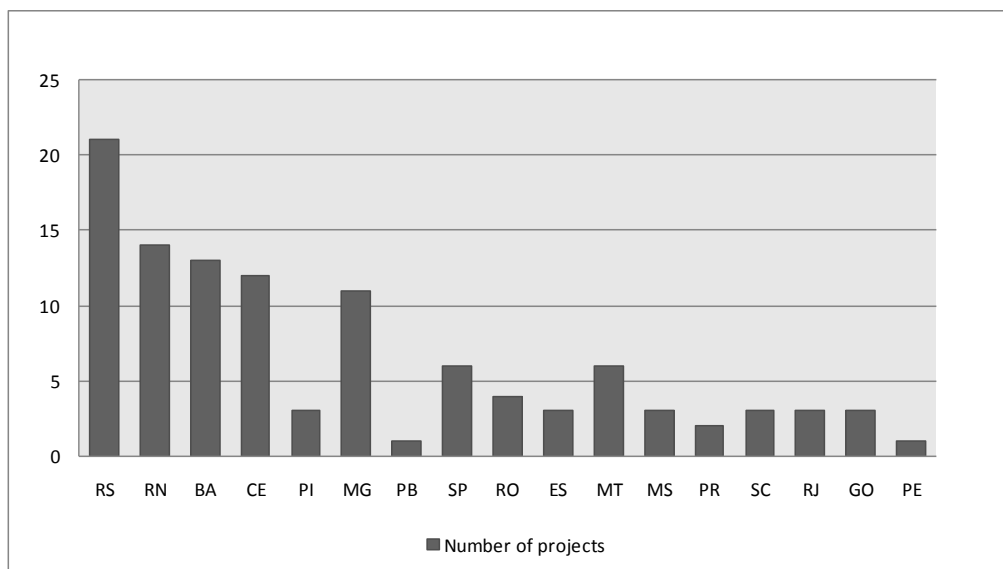


Figure 8 - Projects by Brazilian State

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013a).

Brazilian CDM ACM 0002 projects have an estimated calculation of CER that correspond to the number of tradable carbon credits based on the energy production per project. Table 3 presents the total number of estimated CER per year between 2005-2012: 20.947.831 tCO₂e.

Table 3 – Estimated CER by the projects for the first period of the Kyoto Protocol.

Period (year)	Estimated CER (tCO ₂ e)
2005	-
2006	538.587
2007	255.235
2008	1.090.041

2009	268.314
2010	188.148
2011	245.902
2012	18.361.604
Total	20.947.831

Source: Elaborated by the authors, based on data from UNFCCC (2013).

The goal of GHG emissions reduction from Brazilian energy sector, according to the 10-Year Energy Expansion Plan, is 868 TgCO₂e by 2020. It represents a reduction of 27% by 2020 (see Figure 09).

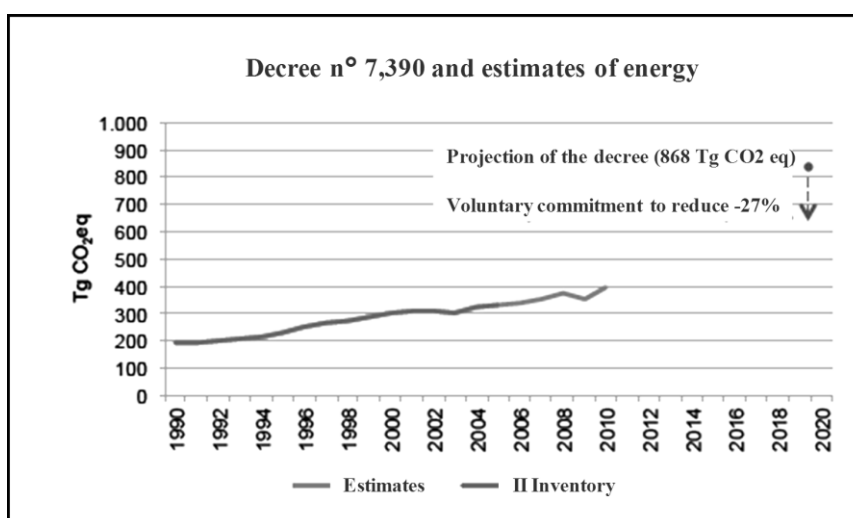


Figure 9 - Goal of GHG emissions reduction in Brazilian energy sector

Source: Adapted from (MCTI, 2013).

If it were possible to account the contribution of the CDM ACM 0002 projects in order to Brazil comply with 27% of GHG emission reduction in the energy sector, Table 04 shows that they would contribute with only 2.4% of the GHG emission reduction in the energy sector.

Table 04 – Contribution of CDM ACM 002 projects to energy sector goal

Energy Sector Goal (%)	Amount (TgCO ₂ e)	Contribution of projects to reduce GHG emissions from the energy sector (tCO ₂ e)	Contribution of projects to reduce GHG emissions (%)
27	868	20.947. 831	2.4

Source: Elaborated by the authors, based on data from MCTI (2013) and UNFCCC (2013a).

Although the Brazilian CDM ACM 0002 renewable energy projects contribute relatively little to the GHG emission reduction, this paper defends this type of projects could make a significant contribution to GHG emission reduction for the post-Kyoto period. The renovation of the Kyoto Protocol with the inclusion of all developed and emergent countries, such as Brazil, China and India, has a great importance to the growth and consolidation of the international carbon market, which may contribute to a low carbon economy worldwide (Reid and Toffel, 2009). CDM renewable energy projects are important for reducing GHG emissions and to promoting cleaner energy matrix and sustainable development in developing countries. Future studies about CDM renewable energy projects in Brazil is essential to identify the challenges/opportunities for enterprises, policy-makers and other stakeholders in the face of uncertainty about a future climate agreement.

References

- Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL – (2013). *Capacidade de Geração do Brasil*. Disponível em <www.aneel.gov.br>. Acesso em: 8 November. 2013.
- Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL – (2008). *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*. 3 ed. Brasília.
- Andrade, J. C. S; Silva Junior A.C; Pasini, K.B; Filho N.L.A. F. K; Ventura, A.C. (2010) Contribuição dos projetos de MDL brasileiros da indústria de energia para a promoção de tecnologias limpas em prol do desenvolvimento sustentável. *Revista Contemporânea de Economia e Gestão*, volume 08, (01), pp. 07-20.
- CEBDS – Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. (2013) *Estudo sobre adaptação e vulnerabilidade à mudança climática: o caso do setor elétrico brasileiro*. Rio de Janeiro: CEBDS.
- Instituto Carbono Brasil (2014). Available: http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mudancas_climaticas1/noticia=736170. Accessed on 2014, 21 February.
- Lorenzoni Neto, Antonio. (2009) *Contrato de créditos de carbono. Análise crítica das mudanças climáticas*. Editora Jirua. Curitiba.
- Lovins, L; Cohen, Boyd. (2011) *Climate Capitalism: capitalism in the age of climate change*. Hill and Wang: New York.
- Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI. (2013) *Atividades de projeto de MDL*. Disponível em <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/47952.html#ancora>>. Acesso em: 30 novembro. 2013.
- Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI). (1997) *Protocolo de Quioto*. Available: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/17331/Protocolo_de_Quito.html>. Accessed on 2013 01 December.
- Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI. (2010). Decreto nº 7.390, de 9 de dezembro de 2010. Regulamenta os arts. 6º, 11 e 12 da Lei 12.187, de 29 de dezembro de 2009, que institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima – PNMC, e da outras providências. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Decreto/D7390.htm>. Acesso em: 15 Jun. 2013.
- Ministério de Minas e Energia. MME. (2010). *Plano Decenal de Expansão de Energia Elétrica 2010-2019*. Available: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2010/PDE2019_03Maio2010.pdf. Accessed 2013, 30 May.
- Motta, R, S. et al. (2011) *Mudança do clima no Brasil: aspectos econômicos, sociais e regulatórios*. Page 13. Brasília: Ipea.
- Painel Brasileiro de Mudanças Climáticas (PBMC). (2013) *Relatório de Avaliação Nacional (RANI)*. Sumário Executivo. 1ª Conferência Nacional de Mudanças Climáticas Globais (Conclima). FAPESP.
- Reid, E. M; Toffel, M, W. (2009) *Responding to Public and Private Politics: Corporate Disclosure of Climate Change Strategies*. Forthcoming in Strategic Management Journal, June 16.
- Schaeffer, R., et al. (2008) *Mudanças climáticas e segurança energética no Brasil*. Disponível em <<http://www.ppE.ufrj.br>>. Acesso em: 3 Abril. 2013.
- Stella, Osvaldo; Smid, Bernhard J.; Azevedo, Andrea. et. al. (2011) *Compilação dos Principais Resultados da COP 17 sobre o novo Protocolo de Quioto, Salvaguardas de REDD+, Níveis de Referência, Fundo Verde para o Clima e LULUCF*. In: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia. Disponível em <<http://www.ipam.org.br/noticias/Resumos-dos-principais-resultados-alcancados-na-COP-17/1601>>. Acesso em: 06 Abril, 2013.
- Telesforo, A. C.; Loiola, E. (2009) *Contribuição das Políticas Públicas Ambientais Brasileiras como Incentivadora de Projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) na Área de Energia no Brasil*. In: Encontro Nacional e I Encontro Internacional de Gestão Empresarial e Meio Ambiente. Fortaleza. Anais eletrônicos. Disponível: <http://www.unifor.br/docs/engema/apresentacao_oral/ENGEMA2009_153.pdf>. Acesso em: 27 Maio, 2013.
- UNEP. (2011) *Towards a Green Economy: Pathways to Sustainable Development and Poverty Eradication*, Page 254 and 227. Available: <http://www.unep.org/greeneconomy/GreenEconomyReport/tabid/29846/language/en-US/Default.aspx>. Accessed on 2014, 3 January.
- United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). (2013a) *CDM Project*. Disponível em <<http://cdm.unfccc.int/Projects/projsearch.html>>. Acesso em: 29 Jul, 2013.
- United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). (2013b) *Approved consolidated baseline and monitoring methodology ACM0002*. Disponível em <http://cdm.unfccc.int/filestorage/D/Y/P/DYPF1935XBG274NWH6O8CM1KEZR0VU/EB67_repan13_ACM0002_ver13.0.0.pdf?t=Qmt8bXN4cndvfDBiotxXNOF-5158j6QcXtfml>. Acesso em: 25 Jul, 2013.
- Word Bank. (2013) *Mapping carbon pricing and initiatives, developments and prospects*. Washington DC. Carbon Finance.

CO-DISGESTÃO DE DEJETOS SUÍNOS E TRIPA CELULÓSICA PARA GERAÇÃO DE BIOGÁS

CO-DIGESTION OF SWINE MANURE AND CELLULOSIC CASINGS CASING CELLULOSE FOR BIOGAS GENERATION

Odorico Konrad^{1*}
Tiago Feldkircher²
Vitor Francisco Schneider²
Camila Elis Casaril¹
Munique Marder¹
Marluce Lumi¹

Abstract

Nowadays one can notice the increased interest in renewable energy since these tend to be increasingly significant in the global energy matrix, due to the growth of energy consumption and the concern to reduce dependence on fossil fuels. Among the renewable energy sources, biogas stands out as an interesting alternative because, in addition to generating energy, promotes waste treatment by anaerobic digestion. In this sense, the objective of the study was to evaluate the generation of biogas and methane in laboratory scale from swine manure and cellulose casings in different proportions. For trial 12 reactors with 600 mL of each sample, divided into four triplicates were assembled. The triplicate I matched the experiment control not getting adding cellulosic casings. In triplicate II, 10% of the volume of the samples corresponded to the cellulosic casings and the remainder swine manure. In triplicate III, 20% of the total sample was cellulosic casings and the remainder were swine manure. In triplicate IV, 30% of the sample volume were filled with tripe and swine manure were remaining. The triplicate with 30% cellulosic casing has been demonstrated and that the best results, producing about 10 times more biogas and methane eight times without the casing triplicate.

Key Words: Anaerobic digestion, cellulosic casings, biogas, swine manure, methane.

^{1*} Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Laboratório de Biorreatores, Centro Universitário UNIVATES. Av. Avelino Tallini, 171 – Universitário, Lajeado, RS. CEP 95900-000. Brasil. Email: okonrad@univates.br

² Cooperativa Languiru

Resumo

Nos dias atuais percebe-se o aumento do interesse pelas energias renováveis já que estas tendem a ser a cada vez mais expressivas na matriz energética global, devido ao crescimento do consumo de energia e a preocupação em diminuir a dependência dos combustíveis fósseis. Dentre as fontes energéticas renováveis, o biogás destaca-se como uma interessante alternativa, pois, além de gerar energia, promove o tratamento de resíduos, através da digestão anaeróbia. Nesse sentido, o objetivo do estudo foi avaliar a geração de biogás e metano em escala laboratorial, a partir de dejetos suínos e tripa celulósica em diferentes proporções. Para experimentação foram montados 12 reatores com 600mL de amostra cada, divididos em quatro triplicatas. A triplicata I correspondeu ao controle do experimento não recebendo adição de tripa celulósica. Na triplicata II, 10% do volume das amostras corresponderam à tripa celulósica e o restante a dejetos suínos. Na triplicata III, 20% do total de amostra era tripa celulósica e o restante eram dejetos suínos. Na triplicata IV, 30% do volume de amostra foram preenchidos por tripa e restante eram dejetos suínos. A triplicata com 30% de tripa celulósica foi a que e demonstrou melhores resultados, produzindo cerca de 10 vezes mais biogás e oito vezes mais metano que a triplicata controle.

Palavras chave: Biogás, dejetos suínos, digestão anaeróbia, metano, tripa celulósica.

Introdução

No cenário atual verifica-se o crescimento do consumo de energia e a preocupação em diminuir a dependência dos combustíveis fósseis. Nesse sentido, segundo Konrad *et al.* (2013), as energias renováveis serão cada vez mais participativas na matriz energética global. Dentre as fontes energéticas renováveis, o biogás é uma alternativa interessante, pois, além de gerar energia, promove o tratamento de resíduos através da digestão anaeróbia.

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico de estabilização da matéria orgânica que ocorre em quatro fases, onde atuam diferentes tipos de microrganismos na ausência de oxigênio. Na primeira fase, as enzimas quebram os compostos orgânicos complexos transformando-os em compostos orgânicos solúveis, essa etapa é chamada hidrólise. Na segunda etapa, chamada acidogênese, os microrganismos convertem os produtos finais da primeira fase em ácidos orgânicos voláteis. A acetogênese corresponde à terceira fase, onde as bactérias convertem os ácidos orgânicos em acetado, hidrogênio e gás carbônico (CO_2), produtos que serão utilizados na última fase pelas bactérias metonogênicas para a produção de metano (CH_4) (Von Sperlin, 1996).

O produto final da digestão anaeróbia é uma mistura gasosa chamada de biogás, formada basicamente por 55-77% de CH_4 , 30-45% de CO_2 , pequenas quantidades de nitrogênio (N), gás sulfídrico (H_2S) e hidrocarbonetos voláteis (Andreoli, Von Sperlin e Fernandes, 2001; Deublein e Steinhauser, 2010). No biogás, o CH_4 é um gás com valor energético por seu poder calorífico. Quando o biogás é purificado, retira-se praticamente toda a parcela de CO_2 e outros gases, restando apenas CH_4 , nesse caso, o poder calorífico do biogás pode chegar a 12.000 kcal/m³ (Deganutti *et al.*, 2002).

Diversos tipos de resíduos podem ser tratados através da digestão anaeróbia, visando à obtenção de biogás, dentre estes se destacam os resíduos agroindustriais. A suinocultura é uma atividade que gera grande volume de dejetos em propriedades rurais que geralmente não possuem instalações adequadas para o armazenamento e tratamento destes (Aita *et al.*, 2006; Gonçalves e Maciel, 2008). Nesse sentido, a digestão anaeróbia pode contribuir no tratamento dos dejetos suínos promovendo a geração de biogás e evitando possíveis problemas de poluição ambiental.

A tripa celulósica assim como o dejetos suíno é também um resíduo agroindustrial, proveniente especificamente da indústria de carnes. Este material é amplamente utilizado na fabricação de salsicha, por sua resistência e estabilidade, sendo constituído principalmente por celulose (Nicholson, 1991). No processo produtivo, a tripa celulósica é utilizada como um invólucro da salsicha durante o seu cozimento e eliminada ao fim do processo. Como resíduo a tripa é constituída principalmente por celulose e pelo líquido residual da salsicha, sendo uma séria preocupação da indústria de alimentos, uma vez que, os custos para destinação a aterros controlados são elevados (Gentry *et al.*,

1996). Desse modo, novas alternativas para o tratamento desse resíduo, como a digestão anaeróbia, vem sendo testadas.

Em situações de co-digestão de substratos na digestão anaeróbia, com fins de geração de biogás, características como a relação C/N (carbono/nitrogênio) precisam ser observadas. Segundo Kiehl (1985), a relação C/N ideal para que a decomposição dos resíduos seja eficiente deve estar entre 26/1 e 35/1. Estudos com dejetos suínos encontraram relações de C/N de 2,5/1 (Dal Soler, 2012), 3,8/1 (Sediyama et al., 2008) e 9,8/1 (Giacomini et al., 2009), demonstrando baixa relação C/N e alto conteúdo de N. Já na avaliação da tripa celulósica o estudo de Mees *et al.* (2009) encontrou uma relação C/N de 259/1, o que demonstra elevada quantidade de C e alta relação C/N.

Diante do contexto apresentado, percebe-se que utilização conjunta de dejetos suínos e tripa celulósica na digestão anaeróbia, pode equilibrar a relação C/N, aumentando a eficiência na degradação da matéria orgânica e na geração de biogás. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a geração de biogás e CH₄ em escala laboratorial, a partir de dejetos suínos e tripa celulósica em diferentes proporções.

Metodologia

Na realização do estudo avaliou-se a geração de biogás e CH₄ na digestão anaeróbia, em ambiente controlado e de escala laboratorial. Os substratos avaliados foram dejetos de suínos, mantidos sobre sistema de confinamento na fase de terminação e tripa celulósica proveniente da fabricação de salsicha em uma indústria de carnes e embutidos.

Foram montados para experimentação 12 reatores divididos em quatro triplicatas. A triplicata I correspondeu ao controle experimento, pois, diferente das demais não recebeu adição de tripa celulósica. Essa triplicata correspondeu a três reatores de vidro com capacidade de 1L, preenchidos cada um com 600mL de dejetos suínos. A triplicata II também foi montada com reatores que, receberam 600mL de substrato cada, correspondentes a 60mL de tripa celulósica (10% do volume de amostra) e 540mL de dejetos suínos. Na triplicata III, cada um dos reatores recebeu como substrato 600mL de amostra dos quais 120mL (20% do total de amostra) eram tripa celulósica e 480mL dejetos suínos. Na triplicata IV cada uma das amostras correspondeu a 180mL de tripa celulósica (30% do volume de amostra) e 420mL de dejetos suínos, totalizando 600mL de amostra por reator.

Os reatores foram mantidos durante o período de experimentação em incubadora bacteriológica à temperatura constante de 35°C e, conectados a um sistema de medição de biogás automatizado, especialmente desenvolvido para estudos de escala laboratorial. A quantificação do biogás gerado pelos reatores se deu pelas leituras realizadas pelo sistema de medição, o qual registra a passagem de biogás pelo sistema através de circuito eletrônico e quantifica o volume por meio da equação combinada dos gases ideais, a qual descreve que a relação entre temperatura, pressão e volume de um gás é constante.

No decorrer do estudo também foram realizadas leituras diárias da porcentagem de CH₄ no biogás gerado. Este procedimento foi realizado através de um sensor específico para tal fim e possibilitou a determinação do volume de biogás que correspondia ao CH₄ e a outros gases.

Resultados

A figura 1 abaixo apresenta os resultados da triplicata I (controle), a qual gerou em 15 dias de experimentação 2.069,3mL de biogás das quais 1.328,3mL eram CH₄. O percentual de CH₄ na triplicata variou entre 10 e 76% ao longo do experimento.

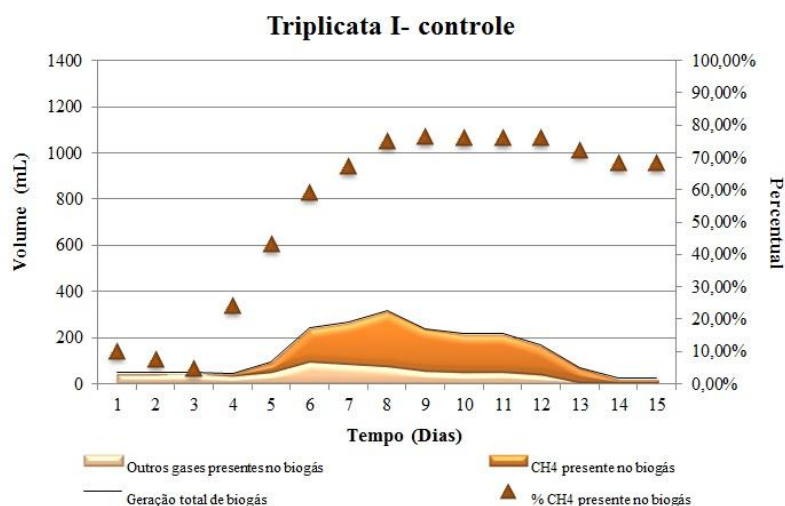


Figura 1. Geração de biogás e CH₄ na triplicata I (controle)

Observa-se através da figura 1 que a geração de biogás e CH₄ registraram maiores volumes entre o 5º dia e 13º dia de experimentação. Nota-se que até o 4º dia de experimentação o teor de CH₄ no biogás era baixo e que a partir deste dia obteve-se um aumento na produção de gás, alcançando o valor máximo de 76% entre o 10º e 12º dia, baixando para 68% ao fim do experimento.

Na figura 2 encontram-se os resultados da triplicata II. Esta triplicata gerou biogás pelo período de 19 dias totalizando 4.522,2mL de biogás onde 2.733,5mL correspondiam ao CH₄. O percentual de CH₄ nesta triplicata variou entre 10 e 73,5%.

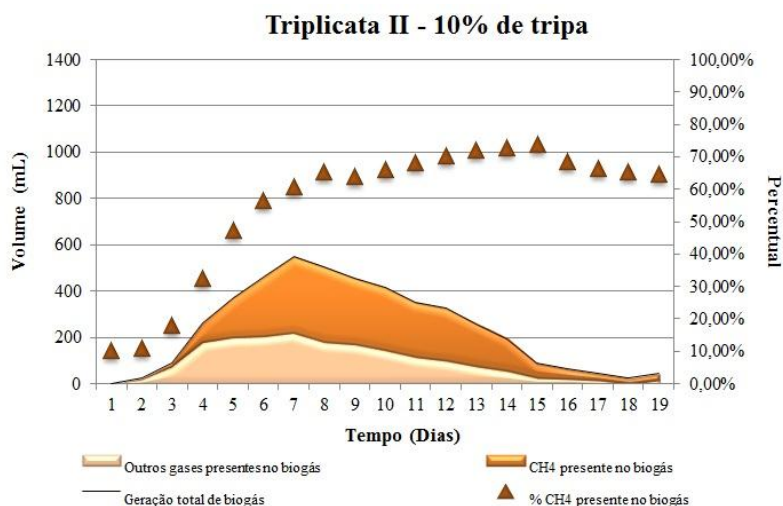


Figura 2. Geração de biogás e CH₄ na triplicata II

O gráfico da figura 2 demonstra que a produção de biogás e CH₄ na triplicata II foram mais expressivas entre 3º e 15º dia, onde o percentual de CH₄ alcançou o valor máximo do experimento de 73,5% no 15º dia. Nos dias que se seguiram houve uma baixa no teor de CH₄, chegando a 65% ao fim do experimento.

A figura 3 apresenta os resultados da triplicata III que produziu 5.188,6mL de biogás, onde 2.943,6mL eram CH₄. A triplicata gerou biogás pelo período de 17 dias com teor de CH₄ variando entre 10 e 75%.

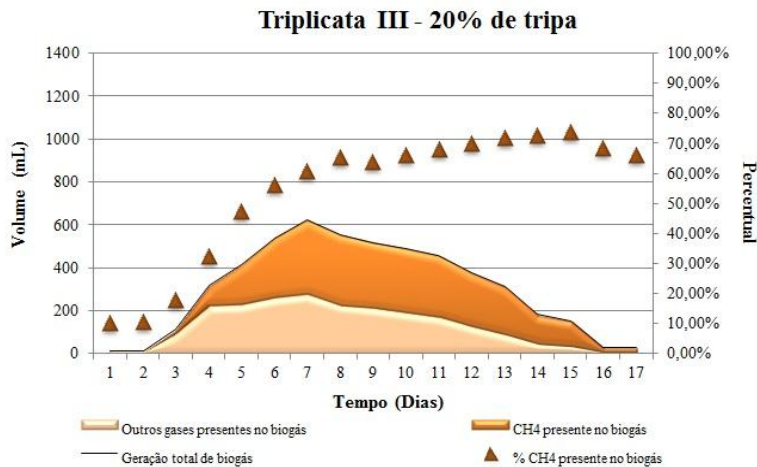


Figura 3. Geração de biogás e CH₄ na triplicata III

Através da figura 3, visualiza-se que na triplicata III a geração de biogás e CH₄ foram destacadas entre o 3º e 15º dia. Nota-se ainda que teor de CH₄ foi crescente até o 15º dia chegando a 75% do volume de biogás gerado, após esse período houve pequena baixa, alcançando 71% no 17º dia de experimentação.

Avaliando as triplicatas II e III (figuras 2 e 3) observa-se que estas apresentaram comportamento muito semelhante quanto ao tempo de experimentação, isto é, o tempo que os reatores produziram biogás, e ainda, com relação ao comportamento da curva de geração de biogás e CH₄. Estes resultados demonstram que as triplicatas em questão tiveram desempenho semelhante quanto adaptação dos microrganismos ao substrato. No entanto, como a triplicata III recebeu maior volume de tripa, ou seja, maior carga de C para degradação, esta gerou mais compostos passíveis de serem convertidos a em biogás e CH₄, produzindo 13% mais biogás e 7% mais CH₄ que a triplicata II.

A figura 4 traz os resultados da triplicata IV, percebe-se que nesta o período de experimentação foi maior que nas demais triplicatas, em função do tempo que as amostras permaneceram gerando biogás. No total a triplicata gerou 22.062mL de biogás sendo que destes 12.043mL eram CH₄.

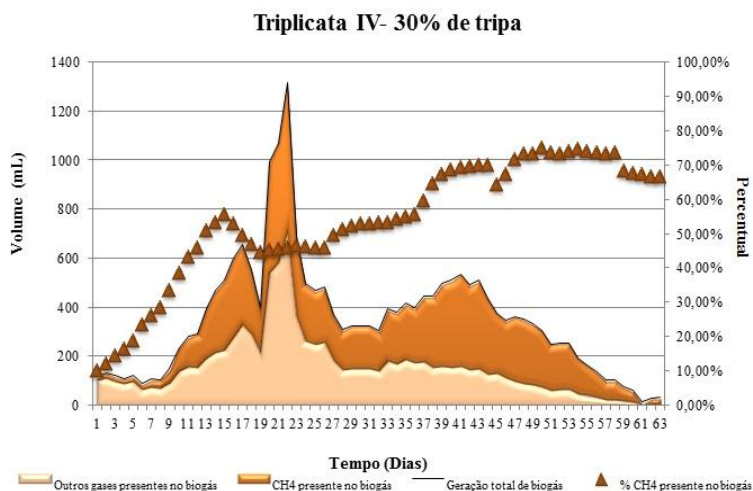


Figura 4. Geração de biogás e CH₄ na triplicata IV

É possível visualizar na figura 4 três momentos destacados no comportamento da geração de biogás da triplicata IV: do início dos estudos até o 17º dia com teor máximo de CH₄ no biogás de 55,5%, entre o 19º e 28º dia onde o percentual máximo de CH₄ foi de 46% e entre o 32º e 53º dia, período em que a triplicata alcançou o teor máximo de CH₄ no biogás de todo o experimento, 75% de CH₄ no 50º dia de experimentação.

Entre o 19º e 28º dia de experimentação nota-se a geração de maior volume de biogás com relação aos demais dias, porém com menor teor de CH₄. Este comportamento pode estar relacionado à degradação da tripa celulósica, correspondendo à fase onde as bactérias atuaram na conversão de partículas complexas em compostos mais simples que, nos dias subsequentes a essa etapa foram convertidos em grande parte a CH₄.

Ainda nesse contexto, visualiza-se que triplicata IV (figura 4) apresentou um comportamento completamente distinto das demais triplicatas. Enquanto que as triplicatas I, II e III (figuras 1, 2 e 3) começaram a produzir volumes mais expressivos de biogás logo nos primeiros dias de experimentação, a triplicata IV levou cerca de 10 dias até entrar nessa fase, gerando um volume final de biogás e CH₄ consideravelmente superior, comparado às demais triplicatas. Este comportamento está relacionado com maior carga de matéria orgânica para degradação proveniente da tripa celulósica.

A figura 5 apresenta os resultados da geração acumulada de biogás e CH₄ do experimento, onde é possível perceber as diferenças de volume de biogás e CH₄ gerados pelas triplicatas, além do tempo de experimentação de cada uma delas.

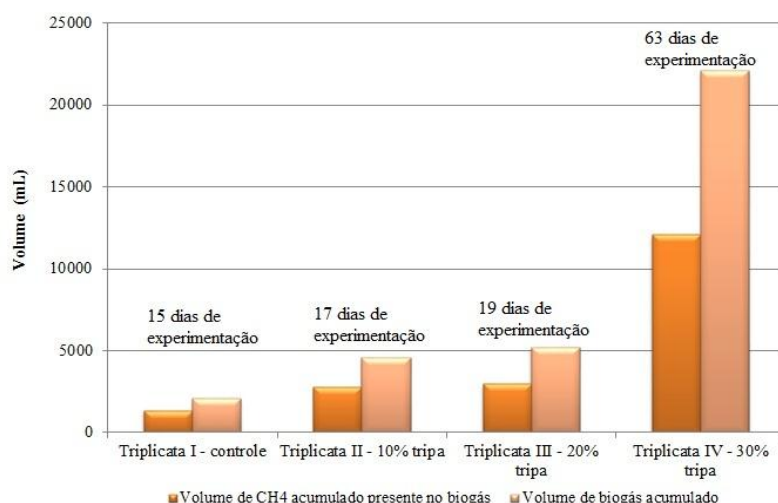


Figura 5. Geração acumulada biogás e CH₄ nas triplicatas

Avaliando o gráfico da figura 5, constata-se que a triplicata IV trabalhou em média 46 dias a mais que as demais triplicatas, gerando 10 vezes mais biogás e oito vezes mais CH₄ que a amostra controle. Para avaliar a variância dos volumes de biogás e CH₄ entre as amostras realizou-se a avaliação estatística dos resultados obtidos através da análise de variância (ANOVA), pelo teste de comparação de médias de Scott-Knott ($P < 0,05$). Consideram-se quatro tratamentos e duas repetições para cada uma delas, sendo feitas, portanto, oito observações, os resultados são apresentados nas tabelas 1 e 2 abaixo.

Tabela 1. Análise de variância (ANOVA) da geração de biogás nas triplicatas estudadas

Tratamento	Média	Resultado
Triplicata I - controle	2.093.175.000	a1
Triplicata II – 10% tripa	4.545.045.000	a2
Triplicata III – 20% tripa	5.352.010.000	a3
Triplicata IV- 30% tripa	21.263.555.000	a4

Nota: Na coluna “Resultado”, letras seguidas pelo mesmo número não diferem entre si.

Média harmônica do número de repetições (r): 2. Erro padrão: 195,42373543896

Tabela 2. Análise de variância (ANOVA) da geração de CH₄ nas triplicatas estudadas

Tratamento	Média	Resultado
Triplicata I - controle	1.353.415.000	a1
Triplicata II – 10% tripa	2.764.735.000	a2
Triplicata III – 20% tripa	3.052.590.000	a3
Triplicata IV- 30% tripa	11.818.280.000	a4

Nota: Na coluna “Resultado”, letras seguidas pelo mesmo número não diferem entre si.

Média harmônica do número de repetições (r): 2. Erro padrão: 46,7954941741188

Nos resultados das tabelas 1 e 2 nota-se que todas as amostras com adição de tripa celulósica diferenciaram-se da triplicata controle, sendo que a adição de 30% de tripa (triplicata IV) foi a mais representativa, tanto na geração de biogás quanto no volume de CH₄ presente no mesmo.

Conclusões

Através do estudo foi possível concluir que:

- A tripa celulósica incrementa o volume CH_4 no biogás e que dentro das proporções testadas pelo estudo, o maior volume de tripa utilizado demonstrou melhores resultados;
- Diante da variação encontrada na geração de biogás e CH_4 entre as amostras é interessante a realização de estudos com dejetos suínos e porcentagens de tripa celulósica entre 20% e 30%, para verificar qual o melhor volume a ser utilizado nesse tipo de co-digestão;
- O estudo realizado pode fornecer informações importantes para elaboração de projetos de escala real, no sentido de análise da geração de biogás e do volume de CH_4 presente no mesmo frente ao tempo de retenção hidráulica dos substratos;
- É importante analisar o teor de N e C dos materiais utilizados, de modo a regular a relação C/N, para que seja o mais próximo possível do ideal.

Referências bibliográficas

- Aita C., Chiapinotto I.C., Giacomini S.J., Hübner A.P. e Marques M.G. (2006) Decomposição de palha de aveia preta e dejetos de suínos em solo sob plantio direto, *Revista Brasileira de Ciência Solo*, **30**(1), 149-161.
- Andreoli C.V., Von Sperling M., Fernandes F. (2001) *Lodo de esgotos: Tratamento e disposição final*, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, 482 pp.
- Dal Soler A.L. (2012) *Levantamento de Dados da Geração e Caracterização de Dejetos na Suinocultura em Fase de Creche e Terminação*, Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Centro Universitário UNIVATES, Lajeado-RS.
- Deganutti R., Palhaci M.C.J.P., Rossi M., Tavares R. e Santos C. (2002) Biodigestores Rurais: Modelo Indiano, Chinês e Batelada, em *Anais IV Encontro de Energia no Meio Rural*, UNICAMP, 29 a 31 de Outubro, Campinas.
- Deublein D., Steinhauser A. (2010) *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, Wiley-Blackwell, 578 pp.
- Gentry J.L., Hussein H.S., Berger L.L. e Fahey G.C. Jr. (1996) Spent cellulose casings as potential feed ingredients for ruminants, *Journal of Animal Science*, **74**, 663-671.
- Giacomini S.J., Aita C., Jantalia C.P., Urquiaga S. e Santos G.F. (2009) Imobilização do Nitrogênio Amoniacal de Dejetos Líquidos de Suínos em Plantio Direto e Preparo Reduzido do Solo, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **33**(1), 41-50.
- Gonçalves R.H. e Maciel C.A.C. (2008) Efeitos do biossólido de suinocultura em latossolo e na produção de feijão. *Engenharia na Agricultura*, **16**(2), 248-256.
- Kiehl E.J. (1985) *Fertilizantes orgânicos*, Agronômica Ceres, São Paulo, 492 pp.
- Konrad O., Lumi M., Heberle A.N.A., Tonetto J.F. e Casaril C.E. (2013) A Influência da Codigestão de Óleo Vegetal Residual na Geração de Biogás por Lodo de Estação de Tratamento de Efluentes, *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, **2**, 1-20.
- Mees J.B.R., Damasceno S., Boas M.A.V., Fazolo A. e Sampaio S.C (2009) Estabilização da biomassa de aguapé através da compostagem com águas residuárias de suínos e resíduos de frigorífico, *Semina: Ciências Agrárias*, **30** (3), 709-716.
- Nicholson M.D. (1991) Flexible nonwoven composites for food packaging, *Journal of Animal Science*, **74**, 227-31.
- Sediyama M.A.N., Vidigal S.M., Pedrosa M.W., Pinto C.L.O. e Salgado L.T. (2008) Fermentação de esterco de suínos para uso como adubo orgânico, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, **12**(6), 638-644.
- Von Sperling M. (1996) *Princípios Básicos do Tratamento de Esgotos*, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, Belo Horizonte, 211 pp.

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A PARTIR DE GRASA ANIMAL UTILIZANDO CATALISIS HETEROGÉNEA

BIODIESEL PRODUCTION FROM ANIMAL FAT USING HETEROGENEOUS CATALYSIS

Oliva Montes Jesus Josimar^{1*}

Flores Rodriguez Julio¹

Contreras Ruiz José Luis¹

Ubilla Chavez Sandra¹

Abstract

Given the current situation of pollution from the burning of fossil fuels alternative or complementary energies are sought being less harmful to the environment, one of these alternatives is biodiesel, which is produced from vegetable oils or animal fats through a reaction call transesterification, using a catalyst that may be heterogeneous. In this work, raw chicken fat is used as raw material for the production of biodiesel through the transesterification reaction using Sodium Hydroxide supported on γ -alumina as catalyst ($\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) and methanol as alcohol. The effects of reaction time and method of extraction of the fat on the properties of the methyl esters were investigated and this fat was extracted in two different ways, in a pressure cooker and the Soxhlet method; subsequently reacted at three different times, 6, 9 and 12 hours using the fat obtained at the Soxhlet for the 9 hours reaction. The methyl esters produced were characterized by determining their density, with average obtained of 0.838 g/cm^3 , averaging viscosity of $0.0643 \text{ cm}^2/\text{s}$, average of calorific power of 10.079 KJ/g and soot produced. Furthermore other qualitative and quantitative characterization of the methyl esters by gas chromatography was conducted.

Keywords: Oil, Biodiesel, Chicken fat Catalyst.

¹Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco.

*Autor Corresponsal. Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Avenida San Pablo Número 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal Código Postal 02200. México. Email: jesusom.264@gmail.com

Resumen

Ante la situación actual de la contaminación por la quema indiscriminada de combustibles fósiles se buscan energías alternas o complementarias y que sean menos dañinas para el ambiente, una de éstas alternativas es el biodiesel, el cual se produce a partir de aceites vegetales o grasas animales a través de una reacción llamada transesterificación utilizando un catalizador que puede ser heterogéneo. En éste trabajo se utiliza grasa de pollo cruda como materia prima para la obtención de biodiesel por medio de la reacción de transesterificación utilizando Hidróxido de Sodio soportado en γ -alúmina como catalizador ($\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y metanol como alcohol. Se investigaron los efectos del tiempo de reacción y forma de extracción de la grasa sobre las propiedades de los ésteres metílicos y para esto la grasa se extrajo de dos formas distintas, en una olla express y por el método Soxhlet; posteriormente se dejó reaccionar a tres distintos tiempos, 6, 9 y 12 horas, utilizando la grasa obtenida en el Soxhlet para la reacción de 9 horas. Los ésteres metílicos producidos se caracterizaron determinando su densidad, con un promedio obtenido de $0.838\text{g}/\text{cm}^3$, viscosidad, con una media de $0.0643\text{cm}^2/\text{s}$, poder calorífico con una media de $10.079\text{KJ}/\text{gr}$ y hollín producido. Además se realizó otra caracterización cualitativa y cuantitativa de los metil ésteres por medio de la cromatografía de gases.

Palabras clave: Combustibles, Biodiesel, Grasa de pollo, Catalizador heterogéneo.

Introducción.

Desde hace algunos años hay cierta incertidumbre sobre los precios del petróleo y sus derivados. Esto es por las especulaciones que hay en los niveles de consumo, cantidad de reservas disponibles, situaciones actuales de las economías e incluso las guerras que hay en los países petroleros; llegando a costar hasta US\$ 150 por barril.

Los principales contaminantes emitidos y/o generados a la atmosfera por la combustión del diesel, o de combustibles en general son el Óxido de Azufre (SO_2), Óxidos de Nitrógeno (NO_x), Monóxido de Carbono (CO), Material Particulado (MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$), Ozono (O_3), Compuestos Orgánicos Volátiles y Bióxido de Carbono (CO_2) (Gómez, 2008). Tal vez el contaminante más nocivo de la combustión del diesel es el hollín ya que éste está formado principalmente por partículas de carbono (materia en partículas) en las que se combinan los hidrocarburos. Estas minúsculas partículas se introducen en los pulmones durante el proceso de respiración debido a su pequeño tamaño. Su diámetro es más pequeño que el de un micrómetro y las partículas del hollín provocan también un aumento en las enfermedades respiratorias como el asma, la bronquitis, el enfisema, entre otras (Greenpeace, 1999).

Actualmente, todas las formas de producir energía tienen algún efecto sobre el ambiente, sin embargo hay algunas que pueden perjudicar menos que otras, tal es el caso de los biocombustibles como el biodiesel que es biodegradable, no tóxico y con bajo perfil de emisiones contaminantes. Tiene una alta densidad energética (alto poder calorífico), pueden ser manejados, transportados y almacenados de manera simple, pues es líquido, no es inflamable ni explosivo; es el único combustible líquido que la naturaleza ofrece directamente, sin que sean necesarios procesos complejos y onerosos de transformación o acondicionamiento (Cabello, 2006). Es por ello que la producción de biocombustibles ha ido creciendo constantemente con el fin de solucionar las problemáticas de contaminación ambiental y costos crecientes de combustibles fósiles. Estos biocombustibles se pueden obtener de aceites vegetales como del maíz (bioetanol), coco o girasol, o de grasas animales como de pollo o borrego para producir biodiesel.

En comparación con la química del combustible diesel, que contiene cientos de compuestos, las composiciones químicas de diferentes grasas y aceites típicamente utilizados para el biodiesel son muy similares. Cada molécula de grasa o aceite se compone de una glicerina columna vertebral de tres carbonos, y en cada carbono está unido un ácido graso de cadena larga que reacciona con metanol para preparar el éster de metilo o biodiesel. Las grasas y aceites contienen 10 tipos comunes de ácidos grasos que tienen de 12 a 22 átomos de carbono, más de 90% son de 16 a 18 átomos de carbono. Algunas de estas cadenas están saturadas, algunos son monoinsaturados, y otros son poliinsaturados. Dentro de los límites de las especificaciones, los diferentes niveles de saturación pueden afectar a algunas propiedades del combustible biodiesel (NREL, 2009).

Para la producción del biodiesel se requiere un aceite vegetal o grasa animal como materia prima, un alcohol y un catalizador. Los principales métodos para obtenerlo son la esterificación y la transesterificación. La primera consiste en sintetizar un éster, es decir, se lleva a cabo una reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes utilizando ácidos fuertes como catalizadores; en cambio, la transesterificación consiste en intercambiar el grupo alcoxi de un éster por otro alcohol, es un método más fácil y más amigable con el ambiente.

Al ser un combustible oxigenado y no contener azufre, tiene una combustión más completa que su antecesor y por ello, una composición notoriamente mejor en sus emisiones. Asimismo, el biodiesel, aún usado en mezclas de solo 10% por 90% de diesel convencional, reduce notablemente las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SOx), compuestos aldehídos como el formaldehído y el acetaldehído y prácticamente elimina las emisiones de benceno que es un peligroso compuesto cancerígeno. La combustión del biodiesel produce menos humo visible y menos olores desagradables que su antecesor, por lo que su uso como sustituto o complemento del diesel puede contribuir a disminuir la contaminación del aire y los riesgos a la salud pública (Acosta et al. 2008). El biodiesel puede ser ocupado en la proporción ya mencionada o en una relación 20-80% y sin necesidad de modificar el motor; si se usa en una proporción mayor (50-50) o sólo (B100) es necesario hacer modificaciones al motor para evitar el taponamiento de los inyectores.

Algunos PM y HC de emisiones procedentes de la combustión del combustible diesel son tóxicos o cancerígenos. Usando B100 puede eliminar hasta el 90% de estos tóxicos en el aire. El uso de B20 reduce tóxicos del aire en un 20% a un 40%. Los efectos positivos de biodiesel en los tóxicos del aire se ha demostrado en numerosos estudios (NREL, 2009).

Derivado de la problemática mencionada, se planteó la posibilidad de utilizar un residuo como la grasa de pollo, que, por lo general va a rellenos sanitarios, para producir biodiesel y realizar su caracterización determinando algunos parámetros de calidad y el análisis cualitativo y cuantitativo por la cromatografía de gases.

Catalizadores en la producción de biodiesel

La catálisis homogénea principalmente se usa para la esterificación ya que tiene altos porcentajes de efectividad que llegan hasta el 96% y con tiempos de reacción bajos aunque su principal desventaja es que se requieren muchos procesos de lavado con gran cantidad de agua. Los catalizadores heterogéneos es una alternativa viable ya que no presenta tantas complicaciones. Entre sus características están que minimiza el riesgo de reacciones secundarias y es fácil de recuperar el una vez terminada la transesterificación para su uso posterior.

Algunos autores han demostrado que la impregnación de metales soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ conduce a una alta actividad catalítica para la transesterificación. Algunas ventajas de la alumina son que tiene superficies específicas que pueden alcanzar hasta los $700\text{m}^2/\text{g}$, diámetro de poro que va desde 2 hasta 10nm, etc. La alumina tiene una estructura cristalina y una porosa. Por otro lado, existen diversos tipos de esta, pero para su fase estable para realizar su activación se hace reaccionar con un solvente y después se seca y calcina a temperaturas que oscilan entre 450 y 750°C (Negrete, 2012).

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados se preparan depositando la fase de éste sobre un óxido soporte con un alto área superficial. Los catalizadores de óxidos metálicos soportados muestran numerosas aplicaciones en reacciones de oxidación parcial. Se ha propuesto que los principales factores que controlan la actividad y selectividad de los óxidos metálicos soportados son las estructuras moleculares, los estados de oxidación, la estabilidad de la fase superficial del óxido metálico y su interacción superficial. La presencia de aditivos también afecta la estructura y reactividad de los catalizadores de óxidos metálicos soportados mediante la alteración de sus propiedades redox y ácido-base (Babajide, et al 2010). En el caso específico del Hidróxido de Potasio soportado en γ -alumina ($\text{KOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) al usarlo como catalizador para producir biodiesel se encuentra que genera una pureza alta de este (86%) y también un rendimiento alto (88%) (Rios, et al 2009).

Metodología

Como materia prima se utilizó grasa de pollo cruda y para su extracción se utilizaron dos procedimientos.

En el primero se puso 1 kg de grasa de pollo, previamente enjuagada con agua de grifo para quitar cualquier impureza o residuo, en una olla express. Se puso aproximadamente 300 ml de agua destilada y se calentó a 90°C durante 2 horas en una parrilla. Una vez transcurrido este tiempo se dejó enfriar y se filtro la fase liquida en un vaso de precipitados de 500 ml. Ya una vez filtrada la grasa se metió en la estufa durante 24 horas a 100°C para que se evapore toda el agua y se volvió a filtrar para quitar algún posible residuo solido. Al final se guardo en el congelador para su conservación.

En el segundo método se puso en la estufa a 100°C 50 gr de grasa de pollo cruda, también previamente enjuagada con agua, durante 1 día para quitar toda el agua. Después se pesaron dos cartuchos de celulosa para ponerlos dentro de los tubos Soxhlet, se les añadieron 20 gr de grasa y se volvieron a pesar para por ultimo introducirlos en los tubos. Por otra parte, se añadieron 100 ml de éter etílico en 2 matraces bola de 250 ml.

Ya hecho lo anterior, se realizó en montaje del equipo Soxhlet y se puso debajo de los matraces una parrilla de calentamiento a una temperatura entre 60 y 70°C y se dejó durante 9 horas. Después se separaron el éter y la grasa. Por último se dejó enfriar los matraces, se pesaron para saber cuanta grasa se obtuvo por este método y se guardaron en el congelador para la mejor conservación de la grasa.

Obtenida la grasa y lista para la siguiente fase, se preparó un catalizador de hidróxido de potasio soportado en γ -alúmina por impregnación húmeda. Se pesaron 7.5 gr de KOH y se les agregó 30 gr de γ -Al₂O₃, después se adicionaron 300 ml de agua destilada. La mezcla se puso en agitación durante 9 horas a 300 rpm; ya transcurrido ese tiempo se retiro el agua en el rota evaporador con el agua del recipiente a 120°C durante 1 hora. Después se metió en la estufa a 120°C durante 12 horas. Finalmente fue calcinado en la mufla a 500°C durante 5 horas y se guardó en la estufa a 120°C para que no absorba humedad y ser utilizado posteriormente.

A continuación, para la reacción de transesterificación en tres matraz bola (previamente etiquetados cómo 1, 2 y 3) se pusieron 15 gr de grasa de pollo, 60 ml de metanol, 2.5 gr del catalizador preparado y se agrego un imán de agitación. Los matraces se pusieron en una parrilla con agitación a temperatura máxima de 70°C y se dejaron reaccionando durante 6, 9 y 12 horas, añadiendo hielo al agua de enfriamiento para evitar que se escape el metanol en un sistema de enfriamiento. En la tabla 1 se muestran las condiciones de reacción empleadas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción se pasó la mezcla por papel filtro para quitar el catalizador y se dejo reposar en un matraz de decantación, en donde se dejo aproximadamente 12 horas para que la separación de fases fuera la adecuada. Al producto obtenido con el alcohol (fase de arriba) se pasó a un matraz bola para recuperar el metanol en un rotaevaporador a 70°C el tiempo que fuera necesario para dejar solamente éste producto.

El producto de la reacción se guardo en un tubo pequeño de vidrio anteriormente pesado y se volvieron a pesar para poder calcular en cual de los 3 casos se obtuvo mayor eficiencia y se conservaron en refrigeración para su posterior caracterización.

Tabla 1. Condiciones de la grasa para la transesterificación.

Número de matraz	Tiempo de reacción (h)	Grasa utilizada
1	6	Olla express
2	9	Método Soxhlet
3	12	Olla express

Para en análisis cualitativo y cuantitativo de los metil esterres se utilizó un estándar de 7 metil esterres de ácidos grasos (AOCS MIX 6) de la marca GRACE y código de catálogo 625030. Mientras que el cromatógrafo usado es marca Valian modelo CP-3380 con una columna capilar SP[™] (Supelco) de 30 metros.

También se determinaron algunas propiedades fisicoquímicas del producto cómo el pH, la densidad, el hollín producido, poder calorífico y viscosidad.

Para la densidad en una probeta previamente pesada se midieron 5ml de biodiesel y se pesaron en la balanza analítica, después se calculó la densidad.

En el caso de la viscosidad en una pipeta de 1ml se pusieron diversas sustancias para medir su viscosidad. Se dejó vaciar la pipeta en un tubo de ensayo y se tomó el tiempo que tardo en vaciarse la pipeta; esto se repitió 3

veces para cada sustancia y se tomó el promedio. Para la calibración del aparato de medición se utilizaron 3 sustancias con viscosidad conocida (hexano, aceite de oliva y etanol). Después se realizó una curva de calibración y a partir de la ecuación de la recta se calcularon las viscosidades de los 3 biodiesel, diesel y grasa de pollo.

Para medir el hollín que produce se quemaron 0.5 ml de combustible en una cuchara de metal y se puso debajo de un tubo de ensayo. Con un pañuelo previamente pesada se extrajo todo el hollín y la diferencia de pesos fue la cantidad de hollín o contaminación producida.

Para el poder calorífico en un tubo de ensayo se pusieron 30ml de agua y se tomó la temperatura inicial; luego en una cuchara se pusieron 0.2ml de etanol (para acelerar la combustión) y 0.5ml previamente pesados de combustible. Se echó un cerillo a la cuchara, se quemó el combustible por completo y al final se volvió a medir la temperatura del agua. Por último se realizaron los cálculos correspondientes para determinar este parámetro.

Resultados Y Discusión.

El rendimiento de la reacción de transesterificación se muestra en la tabla 2 donde se calcula el porcentaje de los ácidos grasos obtenidos:

Tabla 2. Rendimiento de la reacción de transesterificación.

Tiempo de reacción	Masa de muestra (g)	Ácidos grasos obtenidos (g)	Rendimiento (%)
6 horas	15	10.05	67
9 horas	15	11.25	75
12 horas	15	11.49	76.6

La transesterificación de 6 y 9 horas se realizó dentro de las siguientes 48 horas una vez preparado el catalizador. En la reacción de 12 horas se hizo un intento después de una semana activo sin resultados positivos; por lo que se volvió a activar metiéndolo en una mufla a 500°C durante 5 horas y se utilizó dentro de las siguientes 24.

El biodiesel obtenido de 9 horas no se vio afectado por la forma de extracción de la grasa (Soxhlet), ya que se esperaba que el rendimiento no estuviera dentro del rango del biodiesel de 6 y 12 horas, es decir, se esperaba un rendimiento menor al de 6 horas o, de lo contrario, mayor al de 12 horas.

Características fisicoquímicas.

Vemos en la tabla 3 que los valores obtenidos son muy similares y, además se comparan con los resultados de la bibliografía consultada. En el caso del hollín se determinó que fue despreciable ya que la balanza utilizada no marcó una diferencia de pesos del pañuelo utilizado antes y después de quemar el biodiesel; se tendría que usar una balanza con mayor precisión para determinar este parámetro. Vemos que el poder calorífico fue menor al consultado mientras que los demás parámetros se aproximan a los de los otros autores.

Tabla 3. Comparación del biodiesel obtenido con bibliografía consultada

Parámetro	Biodiesel 6h	Biodiesel 9h	Biodiesel 12h	Promedio	Cerdeira	Montenegro
Densidad (g/cm ³)	0.856	0.832	0.828	0.838	0.856	0.858
Viscosidad (cm ² /s)	0.0574 a 25°C	0.0712 a 25°C	0.0645 a 25°C	0.0643 a 25°C	0.0754	0.047 a 40°C
Hollín (g)	-----	-----	-----	-----	Despreciable.	-----
pH	7-8	7-8	7-8	7-8	7-8	7-8
Poder calorífico (KJ/g)	10.342	9.849	10.046	10.079	17	-----

Análisis cualitativo y cuantitativo.

La identificación de los ácidos grasos se hizo en base a los tiempos de retención del estándar. Los tiempos mostrados en los cromatogramas del biodiesel se compararon con el del estándar.

Tabla 4. Tiempos de retención para cada muestra de biodiesel (análisis cualitativo)

Ácido	Tiempo de retención estándar (min)	Tiempo de retención biodiesel 6h (min)	Tiempo de retención biodiesel 9h (min)	Tiempo de retención biodiesel 12h (min)	% de error promedio
Mirístico	8.058	8.514	8.208	7.985	21.23
Palmítico	11.874	11.952	11.877	11.996	6.77
Palmitoleico	12.466	12.298	12.311	12.309	16.00
Esteárico	12.843	12.742	12.462	12.601	24.13
Oleico	12.993	12.922	12.827	12.934	9.87
Linoleico	13.734	13.920	13.920	13.952	19.67
Linolenico	14.921	14.886	14.786	14.421	22.33

Se observa en la tabla 4 que los resultados obtenidos son muy similares a los de otras publicaciones, la variación puede depender de varios factores, como puede ser la temperatura, el tiempo de reacción, la materia prima, etc.

A continuación se muestra la tabla 6 correspondiente a la cromatografía de gases que se realizó al biodiesel y el porcentaje de ácidos grasos para cada uno. Los puntos A y B son ciertos compuestos que no tiene el estándar de esteres y por tanto no se pudo deducir que es. Vemos que el ácido graso en mayor concentración es el oleico seguido del palmítico.

Tabla 5. Porcentaje de ácidos grasos por biodiesel (análisis cuantitativo)

Ácido graso	Biodiesel 6h	Biodiesel 9h	Biodiesel 12h	Promedio (%)
Mirístico (%)	1.28	1.07	0.96	1.10
A (%)	1.13	1.23	1.25	1.20
Palmítico (%)	24.74	25.1	24.76	24.87
Palmitoleico (%)	3.16	4.29	4.32	3.92
Esteárico (%)	2.03	2.64	2.72	2.46
Oleico (%)	50.77	44.96	40.84	45.52
Linoléico (%)	8.54	12.77	17.51	12.94
B (%)	5.92	6.13	6.12	6.06
Linolénico (%)	2.4	1.77	1.48	1.88

El promedio del % de error del tiempo de retención se calculo restando el tiempo de retención del estándar con el de la muestra de biodiesel. El promedio es de los tres biodiesel en relación al tiempo de retención del estándar. Sin embargo, en los cromatogramas se observó la presencia de picos más pequeños esto se debe posiblemente a que corresponden a ácidos insaturados o saturados que no contiene la mezcla de esteres.

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de rendimiento de la reacción de transesterificación fue bueno con un 76.6% para el biodiesel de 12 horas. Por otra parte, el rendimiento en la obtención de la grasa de pollo no fue el esperado, apenas llegó al 39.16%, se considera que se puede buscar una forma más óptima para su obtención y el porcentaje de rendimiento sea mayor extrayendo la grasa emulsificada.

Los parámetros de calidad fueron aceptables en cuanto a la densidad, viscosidad, hollín y poder calorífico y la composición muestra que los ácidos que están en mayor proporción son el palmítico, oleico y linoléico como reportan otros autores utilizando otros métodos de obtención.

Los tiempos de reacción sí influyen en la cantidad del producto obtenido, ya que en comparación con el biodiesel de 6 de 12 horas, éste último tuvo un mayor rendimiento. En cuanto al biodiesel de 9 horas creemos que la forma de haber extraído la grasa por el método Soxhlet sí influyó en la viscosidad de éste, puede ser porque previo a la transesterificación la grasa se había sometido a otra reacción.

Otro factor importantes es el uso de un catalizador soportado, ya que no se necesita una purificación antes de la transesterificación minimizando el uso de agua para el lavado y con un porcentaje de rendimiento aceptable. Además se utilizó muy poco agua para llegar a un pH entre 7 y 8, es decir, casi neutro. La única desventaja del catalizador fue que se desactiva en poco tiempo, por tanto antes de su uso para la reacción ya se debe tener todo listo para llevarla a cabo.

Referencias

Acosta, F., Castro, P., Cortijo, E., 2008. Manual de construcción y uso de reactor para producción de biodiésel a pequeña escala. Practical Action. Lima.

Babajide, O., Petrik, L., Musyoka, N., Amigun, B., Amer, F., (2010), Use of Coal Fly as a Catalyst in the Production of Biodiesel, Stellenbosh, South Africa.

Cabello, A., (2006), Energías Alternativas: Solución para el Desarrollo Sustentable, Adnuma, Chile.

Cerdeira, S., Haim, L., Biodiesel en el Laboratorio Escolar, Fundación de Escuelas de San Juan, Argentina. Recuperado el 30 de Octubre de 2013: http://www.porquebiotecnologia.com.ar/adc/uploads/pdf/Biodisel_laboratorio_escolar.pdf

Gómez, J., Samaniego, J., Antonissen, M., (2008), Consideraciones Ambientales en Torno a los Biocombustibles Líquidos, Santiago de Chile, Chile.

Greenpeace, (1999), Diesel: Hechos más Destacados Sobre las Emisiones, edición en español, Madrid, España.

Montenegro, M., Sierra, F., Guerrero, C., (2012), Producción y Caracterización de Biodiesel a Partir de Aceite de Pollo, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

National Renewable Energy Laboratory (NREL), (2009), Biodiesel Handling and use Guide, fourth edition, Department of Energy, United States.

Negrete M. L. (2012), Síntesis de Esferas de Alúmina Mesoporosa Utilizando un Surfactante Catiónico Utilizando un Tambor Rotatorio y un Agente Aglutinante, UAM Azcapotzalco, México.

Ríos, L., Castrillón, A., Zuleta, E., (2009), Producción de Biodiesel de Aceite de Palma con Catalizadores Básicos Heterogéneos Comparados con los Homogéneos Convencionales Revista del Instituto de Energía, Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 05 de Noviembre de 2013: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=147012854005>

PRODUCCIÓN DISTRIBUIDA DE ELECTRICIDAD RENOVABLE EN MÉXICO: EL MEJOR ESCENARIO PARA EL 2035

DISTRIBUTED PRODUCTION OF RENEWABLE ELECTRICITY IN MEXICO: THE BEST SCENARIO FOR 2035

Aurora Sandoval Peñaloza¹

Martin H. Bremer B.^{2*}

Gloria Perez Salazar³

Abstract

Mexico, being a country in which more than 70% of the electricity comes from non-renewable resources (mainly fossil fuels), faces a challenge to ensure the country's energy future. Given this situation, the current legislation has proposed that by 2035, the 40% of the electricity should come from renewable sources. The purpose of the investigation is to analyze how the small and medium renewable generation can contribute to reach that goal. Through a foresight analysis, using the competence tree and dynamic systems modelling, is how this research deals with the complexity of the problem. The main conclusion is that, under the ideal scenario, the small and medium generation can be the half of the 26% of renewable electricity, with social and environmental benefits that any other kind of generation can give.

KeyWords: distributed electricity generation, dynamic systems modeling, foresight, public policies, and renewable electricity.

* **Martin H. Bremer B:** Centro de Calidad Ambiental del ITESM, Campus Monterrey. Av. Eugenio Garza Sada # 2501, Monterrey, N.L.; CP64849 MEXICO. Email: mbremer@itesm.mx

¹ Legado para la Sostenibilidad del ITESM, Campus Monterrey

² Centro de Calidad Ambiental del ITESM, Campus Monterrey

³ Depto. Ing. Industrial del ITESM, Campus Monterrey

Resumen

México, siendo un país que basa poco más de un 70% de su generación eléctrica en fuentes no renovables (principalmente hidrocarburos), se enfrenta a un reto para asegurar el futuro energético del país. Es por lo anterior, que la legislación del país ha planteado como meta para el 2035, que el 40% de la electricidad provenga de fuentes renovables. Esta investigación pretende analizar, cómo la pequeña y mediana generación de electricidad renovable puede contribuir al cumplimiento de esta meta mediante el diseño de un escenario ideal para el 2035. Lo anterior se logró haciendo un análisis prospectivo donde se usaron las herramientas de árbol de competencias y la modelación dinámica de sistemas, mismas que permiten manejar la complejidad del problema. La principal conclusión es que, bajo un escenario ideal, la pequeña y mediana generación pueden aportar la mitad del 26% de la electricidad renovable en México, con beneficios sociales y ambientales que otro tipo de generación no aporta.

Palabras clave: electricidad renovable, generación distribuida de electricidad, modelación dinámica de sistemas, políticas públicas, prospectiva.

Introducción

La seguridad energética es una prioridad para todos los países porque se sabe que la energía tiene una estrecha relación con el desarrollo económico. El 2012 fue declarado por la Organización de las Naciones Unidas como el año de la “Energía sostenible para todos” y como parte de las actividades de ese programa, se encontraba otorgar el acceso universal a la energía, mejorar la eficiencia energética y duplicar la participación de la energía a partir de fuentes renovables en el mercado mundial. Estos objetivos son congruentes con garantizar el abasto energético para el futuro, de manera que no se dependa de fuentes no renovables que han generado externalidades negativas.

La electricidad en México proviene en su mayoría de combustibles fósiles, esencialmente de derivados del petróleo, debido principalmente a que se ha “privilegiado la exploración y extracción de pozos petroleros dejando de lado la inversión en gas natural” (Moroney & Dieck-Assad, 2005).

Asimismo, ha habido una tendencia a la baja en la exploración, dado el alto costo que implica y al bajo presupuesto de PEMEX. Lo anterior ha provocado que por un lado, la mayor parte del gas natural en México provenga de la importación, y por el otro, la disminución de las reservas del país (Presidencia de la República, 2013). Cabe mencionar que no hay certeza sobre las reservas probadas de ningún país dado que de esto dependen diversos indicadores económicos, incluyendo la cantidad de impuestos que llegan a pagar las compañías que extraen el recurso.

El 72.4% de la capacidad de producción actual en México utiliza combustibles fósiles (p.ej. petróleo, carbón y gas) para la generación de electricidad. Por su parte, las consideradas energías renovables, representan el 2.7% incl. geotérmica, fotovoltaica y eólica. Si se consideran las mini hidroeléctricas llega a representar poco menos del 25% (SENER, 2013).

Dada una reforma del 2012 a la Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética (LAERFTE), se incluyen aquellos proyectos hidroeléctricos cuyos embalses eran preexistentes a la fecha de entrada en vigor del decreto de reforma y, que utilice un almacenamiento menor a 50 mil metros cúbicos de agua o que tengan un embalse con superficie menor a una hectárea y no rebase dicha capacidad de almacenamiento (Cámara de Diputados, 2008). A pesar del cambio anterior, esta investigación sólo considera como fuente renovable de energía a las mini hidroeléctricas con capacidad menor a 30MW debido principalmente a los impactos ambientales que ocasionan las grandes hidroeléctricas, como destrucción del hábitat de diversas especies... (entre ellas la humana).

Los factores económicos, sociales y medioambientales de la producción eléctrica en México, indican que la producción con base en fuentes no renovables, no es sostenible en el largo plazo porque:

- incrementará el costo de la electricidad al depender principalmente de hidrocarburos cada vez más escasos
- aumentará la contaminación y afectará la salud de personas y ecosistemas por las emisiones.
- contribuirá al cambio climático

Problema

Con base en los puntos anteriores, el problema a abordar es la escasa generación eléctrica a partir de fuentes renovables, especialmente, mediante el esquema de pequeña y mediana escala. Estos modelos de contratación son convenientes para impulsarse en el corto y mediano plazo porque:

1. Requieren una menor inversión inicial del gobierno en redes de distribución porque este modelo soporta la mayor parte de la red de baja y media tensión.
2. La infraestructura es pagada por el privado, por lo que el gobierno no invierte en ella.
3. Se utiliza la propiedad del privado, evitando problemas sociales por cambio de uso de suelo. Asimismo, no se tiene el mismo impacto ambiental y social que los grandes parques generadores, ya no se invaden espacios naturales.
4. Es más eficiente porque en el lugar donde se produce la electricidad, es donde se consume.
5. El país tiene las condiciones geográficas que permiten una buena radiación solar, superior a la de muchos países. Asimismo, hay lugares con fuertes vientos apropiados para la energía eoloelectrica
6. Se genera un cambio de comportamiento generalizado en la sociedad que puede generar un cambio cultural, donde se privilegie socialmente el uso de energías renovables.

La Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición energética (Cámara de Diputados, 2008) expresa que se entiende por energías renovables aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por la humanidad, que se regeneran naturalmente, se encuentran disponibles de forma continua o periódica, y que se enumeran a continuación:

- a) El viento.
- b) La radiación solar, en todas sus formas.
- c) El movimiento del agua en cauces naturales o artificiales.
- d) La energía oceánica en sus distintas formas: mareomotriz (mareas y olas), maremotérmica, corrientes marinas y gradiente de concentración de sal.
- e) El calor de yacimientos geotérmicos.

Bajo esta definición, las fuentes que pueden ser aprovechadas para la pequeña y mediana generación eléctrica son principalmente el viento y la radiación solar, por su disponibilidad en la mayor parte del territorio y disponibilidad de tecnologías a pequeña escala para su aprovechamiento.

La tesis de este trabajo es que bajo un escenario tendencial (SENER, 2013), la pequeña y mediana generación de electricidad a partir de fuentes renovables alcanzará el 1.48% de la participación total. Con esto, el total proveniente de fuentes renovables sólo llegará al 15% de la participación total en 2035, fallando en alcanzar la meta propuesta del 40%.

Objetivo

El objetivo general es identificar los escenarios de pequeña y mediana generación eléctrica a partir de fuentes renovables para determinar lineamientos de políticas públicas que requiere implementar el gobierno para alcanzar en el 2035 un escenario viable y factible en cuanto a este esquema de generación. Esto implica que la investigación es de naturaleza descriptiva porque pretende explicar la situación de desarrollo futuro de la pequeña y mediana generación bajo ciertas condiciones que sólo suceden en México.

Metodología

La prospectiva es la disciplina usada en esta investigación para analizar el problema mencionado, para que pueda conocerse el escenario ideal de política pública para la generación de electricidad limpia en pequeña y mediana escala. La prospectiva nace de la escuela racional donde se explica que el ser humano puede construir el futuro que desea mediante cuatro etapas esenciales (Godet, 2000):

1. *Entendimiento del Contexto*: se realiza un diagnóstico de los estudios previos relativos al tema
2. *Visualización Estratégica*: se determinan las principales variables del sistema que pueden influir en el futuro con base en un ejercicio con expertos usando el árbol de competencias, usado para realizar un análisis integral de sistemas
3. *Dibujando el futuro*: se construyen el escenario deseable y otros viables de suceder si no ocurre el deseado, usando la modelación dinámica de sistemas
4. *Construcción del futuro*: se generan una planeación estratégica para alcanzar el escenario deseable, asimismo, se lleva a cabo su implementación

Esta investigación llega hasta el punto tres, donde se esboza/dibuja el futuro, ya que sólo se desarrollan los lineamientos generales de política pública para alcanzar el escenario deseable. La modelación dinámica de este sistema sirve como una herramienta para la toma de decisiones en materia de electricidad sostenible, que puede ser utilizada por sus promotores, entre ellos: investigadores, activistas sociales y el propio gobierno.

Resultados

Diagnóstico

La revolución industrial trajo consigo un auge en el uso de los hidrocarburos como fuentes de energía, aunque con consecuencias inesperadas, que van desde lo socioeconómico hasta lo ambiental. A partir de esto, ha surgido un interés hacia el aprovechamiento de fuentes de energía renovables y limpias, aunque aún representa un porcentaje muy bajo estimado en el 10% en total mundial. La generación de electricidad por su parte, sigue esta tendencia, representando en el mundo el 19% de uso de electricidad limpia, incluyendo las grandes hidroeléctricas (Energy Information Administration, 2013), mientras que el resto proviene de combustibles fósiles.

Esta tendencia ha provocado que la mayor parte de la investigación que se ha generado hasta el momento, se base sobre la generación eléctrica a través del uso de combustibles fósiles. Dentro de estas investigaciones, la mayoría, ha sido dominada por el desarrollo de modelos ‘duros’, hechos por ingenieros y disciplinas económicas (Dyner, 2000), que buscan generar estrategias para el uso eficiente de los recursos.

La reciente tendencia hacia la liberación del sector, ha provocado que sea necesario el uso de otros enfoques y estrategias, abriendo paso al uso de sistemas dinámicos (Dyner, 2000). A partir de finales de los setenta, se han desarrollado más de 30 modelos que han tenido impacto en la industria de generación de electricidad (Ford, 1996). La modelación dinámica de sistemas, surge como una alternativa para enlazar enfoques cuantitativos con cualitativos, y estos se han convertido como base para su combinación con otros métodos.

El primer modelo fue realizado en el MIT y proveyó la base para realizar el modelo COAL2 que posteriormente se convirtió en FOSSIL2, mismo que ha evolucionado a IDEAS. Este modelo ha sido una herramienta muy importante en la planeación de la política energética de Estados Unidos desde 1977 (Ford, 1996) permitiendo simular la producción necesaria con base a la demanda esperada.

La apertura del mercado energético ha hecho que la modelación dinámica de sistemas se convierta en una de las herramientas más usadas en planeación de la política energética. Se usó para analizar las implicaciones al largo plazo de la privatización del sector en el Reino Unido. Asimismo, también se ha usado para analizar la eficiencia energética y la sustitución eléctrica por gas en Argentina y Colombia (Dyner, 2000).

Pocos modelos se han desarrollado sobre la generación de energía con base a fuentes renovables. Algunos autores como Bartels, Spiecker, Zervos, Paulus y Borggreffe, han partido del punto teórico de los costos de los hidrocarburos, para investigar la posibilidad de que en Europa toda la energía provenga de fuentes renovables (Lienert & Lochner, 2011).

El análisis de las investigaciones mencionadas lleva a importantes conclusiones sobre la generación eléctrica:

1. La eficiencia en la transmisión y en la expansión de la red eléctrica debe ser un objetivo buscado a largo plazo
2. La maximización de la utilidad está sujeta a límites técnicos. Primero: la generación no puede sobrepasar la capacidad de generación y segundo, el flujo de electricidad no puede exceder la capacidad de las líneas
3. En el corto plazo, la demanda de electricidad es inelástica, por lo que una congestión de la red eléctrica puede llevar a aumentar los precios significativamente (Rosellón & Weigt, 2011)
4. Debe analizarse la población y su comportamiento para determinar la sensibilidad a los incentivos
5. Existe una relación unidireccional de causalidad del crecimiento económico con el consumo de combustibles fósiles y electricidad a corto y a largo plazo. Resultados de un estudio en India 1970-2006, indican medidas para reducir el consumo de energía que pueden ser implementadas sin efectos adversos en el crecimiento económico (Pradhan, 2010)

6. En países adversos al desarrollo de energía a partir de fuentes renovables, deben ligarse los proyectos a la utilidad económica, e inclusive usar fondos internacionales para demostración y romper con la resistencia cultural.

Variables del sistema de la pequeña y mediana generación de electricidad renovable

Para entender las variables involucradas en el sistema de la pequeña y mediana generación de electricidad renovable se hizo un árbol de competencias, que es usado para dar una perspectiva integral de una empresa, pero se adaptó para este fin. El árbol tiene tres categorías: *competencias, capacidad de producción y línea de productos* que se explican a lo largo del tiempo. Comenzó a utilizarse para diagnosticar empresas, pero luego se vio su utilidad en otros ámbitos. En esta investigación, el árbol gira en torno a la Secretaría de Energía con el producto principal de generación de electricidad a partir de fuentes renovables bajo el principio de autoconsumo, que abarca los primeros dos tipos de contratos de la Tabla 3: generación en pequeña y mediana escala, con capacidad máxima de generación de 500 kW.

El pasado se definió previo a 1992 cuando surge la reforma a la Ley del Servicio Público de Energía Eléctrica, donde se permite la participación privada en la generación de electricidad (Secretaría de Economía, 2013). El presente abarca del 2000 al 2012, que fueron periodos de gobierno panista que siguió una política energética donde se dio mayor apoyo al desarrollo de electricidad a partir de fuentes renovables. El futuro abarca desde el 2012 hasta el 2035, que es hasta donde esta investigación abarca por la meta de que la generación eléctrica de fuentes renovables es de 40% para el 2035, misma que es planteada por la Ley para el aprovechamiento de energías renovables y la transición energética.

Competencias Las competencias son el saber hacer y el ámbito de acción que tiene el gobierno para poder actuar. Son principalmente 3: marco legal, infraestructura y atracción de inversión.

Marco legal: se considera aquellas leyes y reglamentos que permiten y facilitan las actividades de pequeña y mediana generación de electricidad renovable. La evolución que ha presentado el marco legal en materia de energía inició desde principios de los noventa, sin embargo, el enfoque en energías renovables se ha dado a partir del 2000 (Secretaría de Economía, 2013). En 1992, la reforma a la Ley del Servicio Público de Energía Eléctrica permite la participación privada. En 1993 se publica su reglamento y a partir de 1995 inicia la producción privada. El marco legal establece la creación de fondos, apoyos y financiamientos para aquellos que deseen establecer plantas de generación a partir de electricidad de fuentes renovables a gran escala. Sin embargo, no establece incentivos similares para la adquisición en hogares, solo la Ley General de impuestos generales de importación y exportación establece arancel cero para adquirir tecnología de producción limpia de electricidad. Esto ha reducido el precio de la tecnología pero no lo suficiente para aumentar su venta. Falta un marco legal que incentive la generación mediante el principio de autoconsumo. Esto se debe a que las reglas de funcionamiento de los sistemas energéticos han sido concebidas para tecnologías de gran escala.

Infraestructura: se refiere a las características de la red eléctrica que permita la conexión a la misma por parte de generadores en pequeña escala. La red mexicana de transmisión y distribución creció de 1992 a fines del 2009 en 8,570 Km respecto al año previo, con lo que cerró el año con una longitud total de 812,282 km. La red de distribución de media y baja tensión ($\leq 34.5\text{KV}$) representan el 79% de toda la red eléctrica de México (SENER, 2006). La tendencia indica que se mantendrá una participación similar por lo que, al adoptar una política de promover la generación mediante gran capacidad de generación, se requerirá mayor inversión en redes de alto voltaje que puedan soportar esto.

Atracción de fondos internacionales: se refiere a la competencia del gobierno para atraer, administrar y facilitar el acceso a fondos internacionales, en lo relativo a la generación de electricidad a partir de fuentes renovables. A medida que se pueda atraer fondos, mayores opciones y facilidades tendrán los hogares para la adquisición de tecnología de generación a partir de fuentes renovables. En cuanto a la atracción de fondos internacionales, en el pasado era inexistente. Actualmente, el gobierno de México participa con el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD) lleva a cabo el proyecto “Sistemas Fotovoltaicos interconectados con la red: Aplicaciones de pequeña escala” el cual consiste en la evaluación técnica, económica y financiera de la instalación de equipos FV en pequeña escala; mismo que se encuentra parcialmente financiado con recursos del Fondo Mundial para el Medio Ambiente (SENER, 2013). Los fondos anteriores no impactan directamente en los consumidores, por lo que debe buscarse que lleven directamente a la adquisición de tecnología para la generación de electricidad a partir de fuentes renovables.

Capacidad de producción La capacidad de producción son todos aquellos componentes que delimitan la cantidad del producto que puede generarse. Se han dividido en tres: incentivos, sensibilización y socios tecnológicos.

Incentivos: son aquellas medidas, programas y acciones que facilitan y promueven la generación de electricidad por el principio de autoconsumo mediante fuentes renovables. En 1992 empieza a abrirse el marco legal que permite la generación de estos incentivos pero fue principalmente para productores con capacidad de producción igual o superior a 30MW. En 2010 se decretó el modelo de contrato para fuente de energía renovable o sistema de generación en pequeña escala, lo que trajo un aumento de incentivos para este tipo de generación. Según SENER (2006) existen los incentivos para la generación mediante el principio de autoconsumo: medición neta, arancel cero, depreciación acelerada y financiamiento a proyectos de generación y cogeneración de energía eléctrica hasta de 500 kW, para la adquisición e instalación de equipos. Los incentivos para este tipo de generación probablemente no aumentarán significativamente para el 2035, lo que será una barrera para promover la adquisición de tecnología de generación menor a 500kW.

Sensibilización: se refiere a todos aquellos factores que afectan la toma de decisiones de los consumidores para adquirir una tecnología de generación eléctrica a partir de fuentes renovables. Se incluye la cultura ambiental y el análisis costo-beneficio. Antes del 2000, la cultura ambiental en México era incipiente, no había programas de educación por parte del Estado y solamente había organizaciones de la sociedad civil ocupadas de este tema. Inclusive, no se habían realizado estudios sobre la cultura ambiental en su disposición a cuidar el medio ambiente. En el 2010, se realizó un índice denominado “ambientalismo”, a fin de conocer de forma más detallada el agrupamiento de las personas respecto a la contaminación ambiental. (Durand Ponte & Durand Smith, 2006). Este estudio mostró que los escépticos, quienes presentan una postura poco preocupada por los problemas de contaminación, representan a poco más de la mitad de los entrevistados (53%), contra 46.7% de ambientalistas que reconocen a la contaminación como un problema grave. De ellos, los ambientalistas dispuestos a hacer algo eran el 17.6%, lo cual es interesante porque sólo esas personas estarían dispuestas a invertir en la generación de electricidad a partir de fuentes renovables, sin embargo, también consideran el análisis costo beneficio.

Socios tecnológicos: son aquellas empresas, nacionales o extranjeras, que comercializan las tecnologías de generación eléctrica a partir de fuentes renovables en pequeña y mediana escala. Hasta mediados de los noventa comienzan a establecerse estas empresas a partir de la reforma legislativa en la materia. Actualmente existen 24 de 40 empresas principales que se dedican a desarrollar proyectos de generación de electricidad a partir de fuentes renovables (Secretaría de Economía, 2013). Es en el 2012 que empieza a haber más participación de particulares. En cuanto a atracción de inversión privada esta se ha centrado principalmente en el desarrollo de proyectos mediante la modalidad de productores independientes comenzando su auge en el 2003 con el primer proyecto de una inversión de 750 millones de dólares (Secretaría de Economía, 2013). Esto a su vez, ha atraído, con un retraso, a inversionistas para establecer empresas de manufactura y comercialización de equipo renovable.

Línea de productos El principal producto del sistema es la generación de electricidad mediante fuentes renovables por el principio de autoconsumo. Se define como el producto por ser el objeto de estudio y de donde parte el análisis del sistema. La generación mediante el principio de autoconsumo a partir de fuentes renovables ha ido creciendo muy lentamente al punto que se espera que sólo crezca poco menos de un 2% en el año 2026. Esto, como se vio en el resto del árbol, se debe a los escasos incentivos que existen para este tipo de producción.

Lo que resalta es que la mayor parte de los usuarios son domésticos (88%) y seguirá esa tendencia (Sistema de información energética, 2013). Esto indica que existe un área de oportunidad para que estas familias instalen tecnologías de generación eléctrica a partir de fuentes renovables y lo usen al menos para autoabastecerse, lo que representaría al menos un 20% del consumo (SENER, 2006).

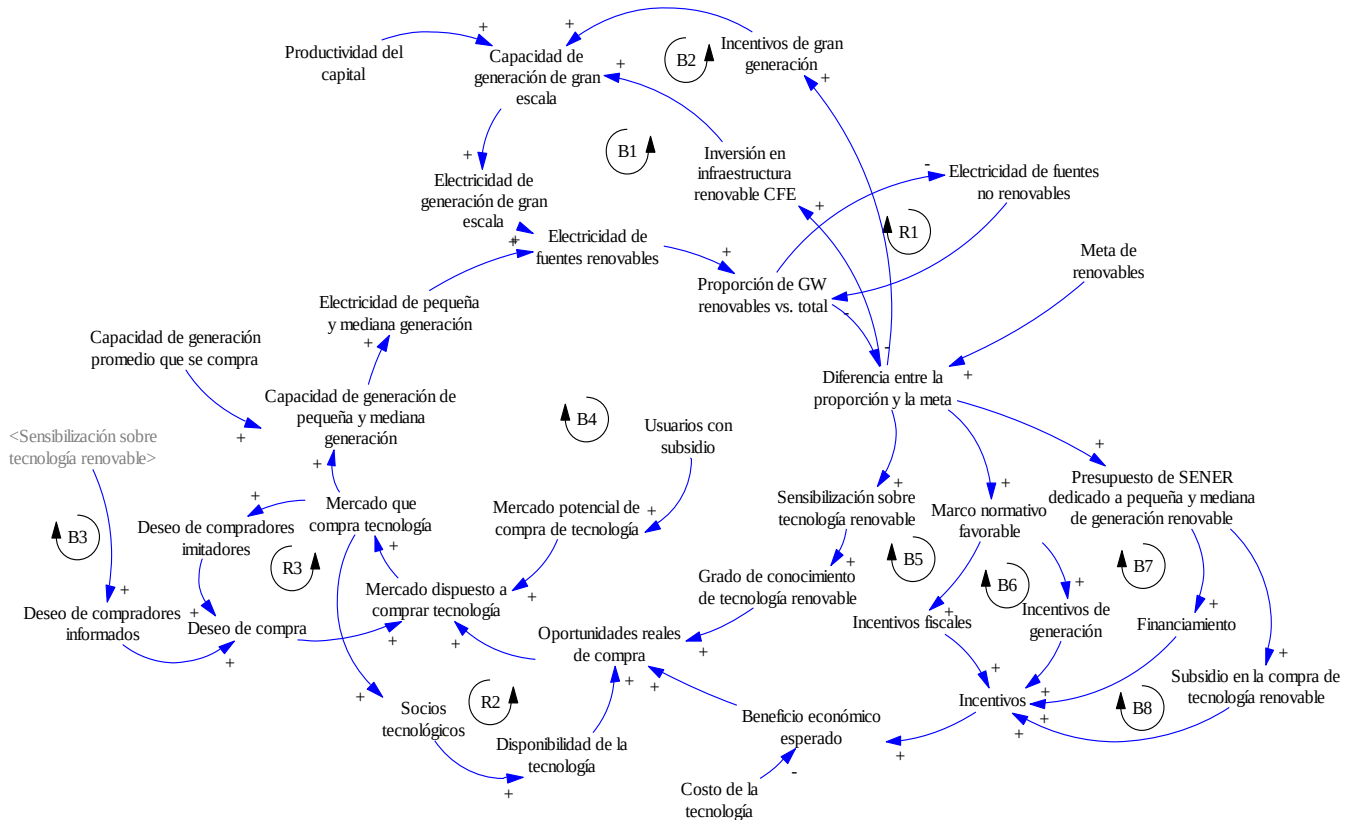


Figura 1- Mapa causal. Fuente: Elaboración propia usando software Vensim Ple

La principal debilidad es la poca generación de electricidad renovable que proviene de pequeñas y medianas generadoras. El resto de la ilustración, muestra la integración de los principales factores del resto de las líneas del árbol de competencias, destacando la falta de incentivos para este tipo de generación y teniendo como fortalezas y oportunidades los motivos por los cuáles debe fomentarse.

Modelación dinámica de sistemas

El modelo se basó en el mapa causal que se muestra en la Ilustración 1, mismo que se compone de ocho ciclos balanceadores, es decir, son aquellos cuyas variables guardan una relación cuyos efectos se contrarrestan entre sí. Asimismo, tiene 3 ciclos reforzadores donde las variables guardan una relación donde se retroalimentan positivamente.

Del mapa anterior se elaboró un diagrama de bloques para realizar la modelación, mismo que tuvo que calibrarse sometiéndolo a diversas pruebas que garantizan su integridad y fidelidad al comportamiento real. Posteriormente se realizó un análisis de sensibilidad al modelo para determinar las variables clave del mismo y poder realizar los escenarios. Este análisis se realiza sólo a aquellas variables que tienen valores constantes y en base al mismo se pudo descartar la estrategia legal, y los ponderadores de oportunidad y deseo.

En la tabla 1 se entiende una variable de naturaleza exógena cuando el gobierno no tiene capacidad de acción directa ya que depende de la voluntad de los ciudadanos y/o del mercado, de manera que sólo puede influir de manera indirecta en

esa variable. En contraparte, las variables endógenas son aquellas sobre las cuáles el gobierno tiene capacidad de acción directa.

Tabla 1.- Tabla de variables sensibles. Fuente: Elaboración propia

Variable	Naturaleza
Costo de la tecnología	Exógena
Capacidad de generación promedio que se compra	Exógena
Estrategia publicitaria	Exógena
Estrategia presupuestal	Endógena
Priorización de pequeña y mediana escala	Endógena
Usuarios con subsidio	Endógena

Se asignaron diferentes valores a las variables anteriores para desarrollar los escenarios y se determinó que bajo el mejor escenario posible, no se alcanzará la meta establecida ya que sólo alcanza el 26% en el 2035 y, la pequeña y mediana generación representa el 13%. En dicho escenario las condiciones del mercado son favorables ya que el costo de la tecnología sigue una tendencia a la baja por lo que la capacidad de generación promedio aumenta de 4.4 a 12. La población está siendo impactada por la publicidad que se ve reforzada por los costos. Dado que el gobierno tiene una prioridad de desarrollar la pequeña y mediana escala, se redirige el presupuesto para desarrollar incentivos de financiamiento y de subsidios. Aunado a lo anterior, el gobierno ha implementado una estrategia para bajar los subsidios a las tarifas de electricidad de 0.88 a 0.58.

Conclusiones

La presente investigación logró identificar la estructura del sistema de pequeña y mediana generación eléctrica renovable mediante el árbol de competencias y la modelación dinámica de sistemas. El árbol de competencias permite identificar todos aquellos componentes que influyen sobre el producto de interés, en este caso, la generación de electricidad de pequeña y mediana escala. Con base al diagnóstico se pudo desarrollar la metodología de modelación dinámica de sistemas que parte de un diagrama causal que expresa los ciclos de influencia entre las variables, pudiendo ser inversos o positivos, es decir, si funcionan como fuerzas que se autorregulan o si se van potenciando entre ellas. Este diagrama causal fue la base para desarrollar el diagrama de bloques que refleja el comportamiento real del sistema.

Posteriormente, se lograron identificar escenarios relevantes, factibles y plausibles donde las variables tomaron diferentes valores. De los cuatro escenarios el ideal es aquel donde hay condiciones del mercado y se genera una política energética sostenible. Bajo ese escenario, la pequeña y mediana generación alcanzará la mitad del 26% de la electricidad renovable, siendo que bajo el escenario tendencial la participación total oscila entre el 15%-18%. Si bien la pequeña y mediana generación tiene un costo más alto que la gran escala, es importante desarrollarla porque genera beneficios sociales y ambientales como: promover la cultura ambiental porque al modificar los comportamientos de la sociedad, es más probable que desarrollen una actitud positiva hacia la sostenibilidad; la inversión en el corto plazo la realiza el privado; las pérdidas en transmisión son mínimas porque donde se produce la energía se consume; otorga independencia energética a los usuarios en caso de apagones; tiene un menor impacto ambiental que los proyectos en gran escala.

Referencias bibliográficas

- Cámara de Diputados. (2008). Ley Para El Aprovechamiento De Energías Renovables Y El Financiamiento De La Transición Energética. Recuperado el 2013, de Leyes: <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LAERFTE.pdf>
- Dyner, I. (2000). Energy modelling platforms for policy and strategy support. Journal of the Operational Research Society, 136-144.
- Energy Information Administration. (2013). How much of world energy consumption and electricity generation is from renewable energy? Obtenido de Energy Information Administration: <http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=527&t=1>
- Ford, A. (1996). System Dynamics and the Electric Power Industry. System Dynamics Review, Vol. 13, 57-85.

- Godet, M. (2000). The Art of Scenarios and Strategic Planning:. Technological Forecasting and Social Change, 3-22.
- Lienert , M., & Lochner, S. (2011). The importance of market interdependencies in modeling energy systems – The case of the European electricity generation market. Electrical Power and Energy Systems, 99-113.
- Moroney, J., & Dieck-Assad, F. (2005). Energy and sustainable development in México. Texas: Texas A&M University Press
- Pradhan, R. P. (2010). Modeling the Nexus Between Energy Consumption and Economic Growth in India. The IUP Journal of Infrastructure, 8, 51-59.
- Presidencia de la República. (12 de agosto de 2013). Reforma Energética. Obtenido de Presidencia de la República:
http://42f4af8e98d42ea6aec0-642e85483da5e12593522df60934559e.r38.cf2.rackcdn.com/Reforma_Energetica.pdf?1e7a80a65eaff90acdc1dc2c65b43994
- Rosellón, J., & Weigt, H. (2011). A Dynamic Incentive Mechanism for Transmission Expansion in Electricity Networks: Theory, Modeling, and Application. The Energy Journal, 32.
- Secretaría de Economía. (2013). Energías renovables. Obtenido de
http://mim.promexico.gob.mx/work/sites/mim/resources/LocalContent/42/2/130726_DS_Energias_Renovables_ES.pdf
- SENER. (2006). Energías renovables para el desarrollo sustentable en México 2006. Obtenido de
http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pe/FolletoERenMex-SENER-GTZ_ISBN.pdf
- SENER. (2011). Generación Bruta. Recuperado el 2012, de Sector Eléctrico Nacional:
http://www.energia.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/ee/Generacion_Bruta_de_Energia_Electrica.pdf
- SENER. (2012). Prospectiva del Sector Eléctrico 2012-2026. México. Obtenido de
http://www.sener.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2012/PSE_2012_2026.pdf

MICROALGAS: FUENTE DE ENERGÍA Y PRODUCTOS DE ALTO VALOR ALCANCES Y APLICACIONES

MICROALGAE: ENERGY SOURCE AND HIGH VALUE PRODUCTS. AIMS AND APPLICATIONS

Sara Paulina Cuéllar Bermúdez
Roberto Parra Saldívar*

Abstract

The current energy demand, depletion of fossil fuels and their impact on the environment, have forced countries to investigate new alternative energies. Moreover, population growth, depletion of natural resources and the economic crisis have created uncertainty in the food supply worldwide, making necessary to find a solution to face this situation. Microalgae are microorganisms capable to contribute to the solution of these problems since they can be used as feedstock for biofuels or food products. Microalgae has been consumed since age civilizations as food source and aquaculture base, since it contains carbohydrates, protein, essential fatty acids, pigments and antioxidants, representing an interest topic for human use and consumption. Investigations have now been developed for identifying and increasing the content of the compounds produced in these organisms for extraction and use. Added to this, they contribute to the reduction of greenhouse gases emissions as CO₂. This paper presents a literature review on the methods of production, uses and applications of microalgae. Also the biorefinery concept is described. Finally, the needs of production processes and technologies required to ensure competitiveness with other types of raw materials currently on the market are discussed.

KeyWords: Biofuels, biorefinery, CO₂ fixation, microalgae.

Resumen

La demanda actual de energía, el agotamiento de los combustibles fósiles y su impacto en el medio ambiente, han forzado a los países a investigar nuevas energías alternas. Aunado a esto, el crecimiento demográfico, el agotamiento de recursos naturales y la crisis económica han creado incertidumbre en el abastecimiento de alimentos a nivel mundial, por lo que es necesario encontrar una solución que confronte esta situación. Las microalgas son microorganismos capaces de contribuir a la solución de ambas problemáticas, ya que a partir de éstas pueden producirse biocombustibles y alimentos. El consumo de microalgas denota desde las primeras civilizaciones como fuente de alimento y base de la acuicultura, al ser fuente de carbohidratos, proteínas, ácidos grasos esenciales, pigmentos y antioxidantes, convirtiéndose actualmente en un tema de interés para uso y consumo humano. Actualmente se han desarrollado investigaciones que permitan identificar y aumentar el contenido de los compuestos que se producen en estos microorganismos para su extracción y consumo. Además, contribuyen a la reducción de gases de efecto invernadero como el CO₂. En este trabajo se hace una revisión bibliográfica sobre los métodos de producción, usos y aplicaciones de las microalgas, así como el concepto de bio-refinería. Además, se describen las necesidades de los procesos de producción y tecnologías requeridas para asegurar la competitividad con otros tipos de materias primas que existen actualmente en el mercado.

Palabras clave: Biocombustibles, biorefinería, fijación de CO₂, microalgas

Biodiesel a partir de microalgas

La energía juega un rol vital en nuestra vida diaria, el estándar de vida de un país es proporcional al consumo de energía de su población, por lo que la energía es una de las mayores inversiones al desarrollo socioeconómico de cualquier país. La energía global consiste en 36% de petróleo, 24% gas natural, 28% carbón, 6% nuclear y 7% fuentes renovables de energía tales como eólica, solar e hídrica (Dermibas & Dermibas, 2010). Durante los últimos 200 años, países desarrollados han basado su consumo de energía en combustibles fósiles. Cerca del 98% de las emisiones de carbono provienen de la combustión de combustibles fósiles. El reducir su uso reducirá considerablemente la cantidad de dióxido de carbono y otros contaminantes liberados a la atmósfera. Además, desafortunadamente, el petróleo está en riesgo de ser escaso y sólo está distribuido en ciertas partes del mundo, como es el caso en medio oriente, al poseer 63% de las reservas mundiales y ser el proveedor dominante de petróleo.

El biodiesel es una mezcla de ésteres de ácidos grasos que se produce a partir de triglicéridos contenidos en aceites por una reacción conocida como transesterificación (Dermibas, 2003). Las emisiones al quemar biodiesel, a excepción de NO_x, son más bajas que las del diesel de petróleo; se reducen 90% de las emisiones de hidrocarburos no quemados, 75 a 90% los hidrocarburos aromáticos policíclicos, material particulado y monóxido de carbono. El biodiesel puede ser usado puro o en mezclas con petrodiesel, con menores modificaciones en los motores. Tiene una viscosidad mayor al petrodiesel, por lo que sus propiedades lubricantes mejoran la vida del motor. Tiene poca toxicidad y es biodegradable (en ambientes acuáticos se demostró que éstos son realmente biodegradables) pues después de 28 días se biodegrada a un 77-89%, mientras que el diesel de petróleo en ese mismo lapso de tiempo sólo se biodegrada a un 18%. Las enzimas responsables de las reacciones de deshidrogenación y oxidación que ocurren en el proceso de degradación reconocen los átomos de oxígeno y los atacan inmediatamente. El contenido de oxígeno en biodiesel mejora el proceso de combustión y disminuye su oxidación potencial por lo que la eficiencia de combustión del biodiesel es mayor que la del diesel de petróleo. (Dermibas & Dermibas, 2010). En las microalgas los principales componentes de la fracción lipídica son triglicéridos, (*TAG*, *Triacylglycerides*) ácidos grasos libres (*FFA*, *Free Fatty Acid*), ceras, esteroides, hidrocarburos, glicolípidos (predominantes en membranas cloroplásticas), fosfolípidos (abundantes en plasmalema y diversos sistemas endomembranosos), pigmentos (carotenoides, clorofilas, ficobilinas, etc.), y otros compuestos inusuales tales como ácidos grasos halogenados e hidroxilados, alquenonas de cadena larga, entre otros (Garibay *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2008).

Las moléculas de alquil ésteres (biodiesel) se producen a partir de una esterificación de ácidos grasos libres y una transesterificación de triglicéridos; ésta puede ser alcalina, ácida o enzimática, y consiste en reemplazar el glicerol por un alcohol simple, como el metanol o el etanol, de forma que se produzcan ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos.

Xu *et al.*, (2006) calcularon el peso molecular promedio del aceite de *Chlorella protothecoides*, 933 Kg/Kmol, mediante una relación **Ecuación (1)** que incluye el valor ácido AV (*Acid Value*), que es una medida del nivel de ácidos grasos libres presentes en el aceite y el valor de saponificación SV (*Saponification Value*), el cual se refiere a todos los ácidos grasos

presentes en la muestra, libres o esterificados. Estos valores se determina comúnmente de acuerdo a las metodologías oficiales de la AOCS (American Oil Chemists' Society).

$$PM_{Aceite} = \frac{168\ 300}{SV - AV} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Fijación de CO₂

Gran número de investigaciones y esfuerzos se han enfocado en la reducción de emisiones de dióxido de carbono (CO₂). La fijación de CO₂ en microalgas involucra el crecimiento fotoautotrófico de las células; esta fijación dependerá de la especie, tasa de crecimiento y eficiencia de captura de luz (Jacob-lopés *et al.*, 2009_{a,b}). Aunado a esto la eficiencia fotosintética de las microalgas disminuye al incrementar la temperatura, ya que la solubilidad del CO₂ se ve reducida. La cantidad de luz y almacenada por las células tiene relación directa con la capacidad de fijación de carbono, permitiendo la capacidad celular y producción de biomasa; por esta razón es necesario incrementar la eficiencia de luz utilizada incrementando el área de superficie, acortando la trayectoria de la luz y la capa de espesor de los medios de cultivo (Pulz, 2001).

Diversas especies han sido estudiadas para el cultivo a gran escala en exteriores con ciclos de luz día/noche junto con especies que pueden ser cultivadas directamente de una fuente industrial de CO₂ (Benemann, 1993, Shih-Hsin *et al.*, 2010). Algunas especies no son inhibidas cuando el flujo de CO₂ contiene menos de 50ppm de SO_x, pero sí pueden verse afectadas cuando contiene NO_x (Lee *et al.*, 2002; Negoro *et al.*, 1991; Shih-Hsin *et al.*, 2010). En la **Tabla 1** se enlistan especies de microalgas que han sido estudiadas a altas temperaturas y concentraciones de CO₂ y compuestos tóxicos como NO_x y SO_x (Shih-Hsin *et al.*, 2010). Los parámetros relevantes para la fijación de CO₂ por microalgas incluyen **(1)** alta tasa de crecimiento por fijación de CO₂, **(2)** alta tolerancia a constituyentes traza como NO_x y SO_x **(3)** posibilidad de producción de productos derivados, como el biodiesel, **(4)** alta tolerancia a temperaturas altas para minimizar los costos de enfriamiento del flujo de gases **(5)** posibilidad de utilizar la misma especie para el tratamiento de aguas residuales (Brennan y Owende, 2009). De acuerdo a Herzog y Golomb (2004) por cada 1.6-2 g de CO₂ se puede producir 1 g de biomasa de microalgas; partiendo de que únicamente la industria del cemento libera anualmente 25.4 millones de toneladas métricas de CO₂ (CEMEX, reporte anual 2011) y si 70% de estos efluentes son acoplados a cultivo de microalgas, 8,89 millones de toneladas métricas de biomasa de microalgas puede ser producida. Incluyendo un 20% de lípidos transesterificables con eficiencias de reacción del 90%, se pueden producir 1.6 millones de toneladas métricas de biodiesel.

Tratamiento de Aguas residuales

Bajo el concepto de fitorremediación se entiende al uso de microalgas para la eliminación o biotransformación de contaminantes, incluyendo nutrientes y xenobióticos de las aguas residuales y el CO₂ del aire con la correspondiente propagación de la biomasa. Entre los parámetros a estudiar en el tratamiento de aguas residuales se encuentra la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbón Orgánico Total (COT) Nitrógeno Total (N), Fósforo Total (P), pH, sólidos suspendidos, cloruros, entre otros. En el estudio de Chojnacka *et al.*, (2005) se utilizó *Spirulina sp.* como bioabsorbente de metales pesados (Cr⁺³, Cd⁺², Cu⁺²). Sin embargo, las propiedades de adsorción de las microalgas dependerán fuertemente de la especie, calidad del agua y condiciones de cultivo (**Tabla 2**, Wang *et al.*, 2010).

Diferentes autores han estudiado ciertas especies de microalgas para el tratamiento de aguas residuales como tratamiento secundario o terciario. Con *Chlorella vulgaris* se han encontrado valores de remoción de nutrientes abarcan 86% de nitrógeno inorgánico y 78% de fósforo inorgánico (Abdel-Raouf *et al.*, 2012). Además Lim *et al.*, (2010) utilizaron *Chlorella vulgaris* para la biorremediación de agua con colorantes de la industria textil, Mezzomo *et al.*, (2010) cultivaron *Spirulina platensis* para tratamiento biológico de agua residual porcina y Mata *et al.*, (2011) trataron un efluente de cervecía con *Scenedesmus obliquus* obteniendo buenos resultados.

Fuente de Alimento

Las algas y sus derivados forman parte de nuestra vida cotidiana en alimentos, fármacos, pinturas, etcétera. Las tendencias de mercado y el constante interés de los consumidores en productos naturales con beneficios en la salud, han forzado al desarrollo de nuevos productos con ingredientes funcionales. Las algas marinas han sido reconocidas como fuente de estos

ingredientes debido a sus valiosos y efectos positivos en la salud. Estos compuestos valiosos incluye, ácidos grasos poliinsaturados, polisacáridos, pigmentos naturales, minerales esenciales, vitaminas, enzimas y péptidos bioactivos (Pangestuti y Kim, 2011).

Tabla 1: Sumario de Especies de Microalgas con capacidad de fijación de CO₂

Microalgal species	CO ₂ (%)	Producción de Biomasa (mgL ⁻¹ d ⁻¹)	Rango de Producción de CO ₂ (mgL ⁻¹ d ⁻¹)	Estrategias de Producción
<i>Nannochloris sp.</i>	15	320	601	Batch
<i>Nannochloropsis sp.</i>	15	270	508	Batch
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	15	150	282	Batch
<i>Chlorella sp.</i>	20	700	1316	Batch
<i>Chlorococcum littorale</i>	20	530	900	Batch
<i>Chlorella sp.</i>	10	940	1767	Batch
<i>Chlorella vulgaris</i>	Aire	40	75	Batch
<i>Chlorella emersonii</i>	Aire	41	77	Batch
<i>Scenedesmus sp.</i>	10	188	460.8	Batch
<i>Chlorella vulgaris</i>	10	273	612	Batch
<i>Microcystis aeruginosa</i>	10	220	520.8	Batch
<i>Microcystis ichthyoblabe</i>	10	232	489.6	Batch
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.8-1	N.D.	6240 (max)	Batch
<i>Euglena gracilis</i>	10	153	382	Batch
<i>Chlorella kessleri</i>	6	87	164	Batch
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	85	160	Batch
<i>Spirulina sp.</i>	6	200	376	Serial
<i>Scenedesmus obliquus</i>	12	140	263	Serial
<i>Spirulina sp.</i>	6	210	394	Batch
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	105	198	Batch
<i>Chlorella kessleri</i>	6	65	122	Batch
<i>Chlorella vulgaris</i>	0.09	150	3450 (max)	Batch
<i>Chlorella sp.</i>	2	171	857	Batch
<i>Chlorella sp.</i>	10	381.8	717.8	Batch
<i>Chlorella sp.</i>	10	610	1147	Semi-batch
<i>Chlorella sp.</i>	5	335	700.2	Batch
<i>Aphanothece microscopic Nageli</i>	15	770	1440	Batch
<i>Aphanothece microscopic Nageli</i>	15	1250	5435	Batch
<i>Anabaena sp.</i>	Aire	N.D.	1450	Continuous
<i>Scenedesmus sp.</i>	10	217.5	408.9	Batch
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10	292.5	549.9	Batch

Tabla 2: Parámetros de remoción de aguas residuales con microalgas

Especie	Características del Agua Residual	%N	%P	Carbón orgánico	Tiempo de Retención
Symbiosis (alga-bacteria) <i>Chlorella+Nitzschia</i>	Doméstica	92	74	97% DBO, 87% DQO.	10 h
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Doméstica	93.9	80	-	13 días
<i>Chlorella vulgaris</i>	Porcina (0.2% sólidos suspendidos)	54-98	42-89	98% DBO ₅	4.5 días
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Doméstica, industrial (granjas de cerdos y aceite de palma)	60-70%	50-60%	80-88% DBO, 70-82% DQO.	15 días
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Industria Cervecera	21%	-	57% DQO.	14 días

Comúnmente, la producción de PUFA a partir de microalgas está siendo fuente de gran interés. Hasta ahora el aceite de pescado es la mayor fuente de estos ácidos grasos, sin embargo, la contaminación de los mares por la presencia de compuestos contaminantes como metales pesados crean un factor de rechazo por estos productos. El reciente uso de microalgas como fuente de ácido eicosapentaenoico (EPA, por sus siglas en inglés) ha ganado atención para investigaciones biotecnológicas (Cheng *et al.*, 2007). Diferentes estudios muestran que el EPA es esencial para la regulación de funciones biológicas como factor de prevención de arritmia, arterioesclerosis, enfermedades cardiovasculares y cáncer (Pulz y Gross, 2004).

Concepto de Bio-refinería

Este término se usa para describir la producción de un variado rango de productos químicos y combustibles a partir de biomasa a través de integración de bioprocesos y tecnologías químicas apropiadas de bajo impacto ambiental y efectivamente costeables y de manera sostenible (Ver **Figura 1**). Una bio-refinería es una planta productora de productos a partir de materiales renovables. Esta propuesta innovadora responde al cambio en los mercados de productos tradicionales así como nuevas fuentes de energía, reactivos y materiales. Conceptualmente, una bio-refinería envuelve el cultivo secuencial de microalgas con mitigación de CO₂, extracción de productos bioactivos de la recolección de la biomasa y procesos térmicos (pirólisis, licuefacción o gasificación) extrayendo químicos en fase líquida, sólida o vapor. Después de la remoción de aceites y almidón en la biomasa de microalgas (para producir biodiesel y bioetanol), la biomasa restante se puede procesar en metano o material para fertilizantes orgánicos por su alta proporción N:P o simplemente se puede quemar para cogeneración de energía (calor y electricidad)

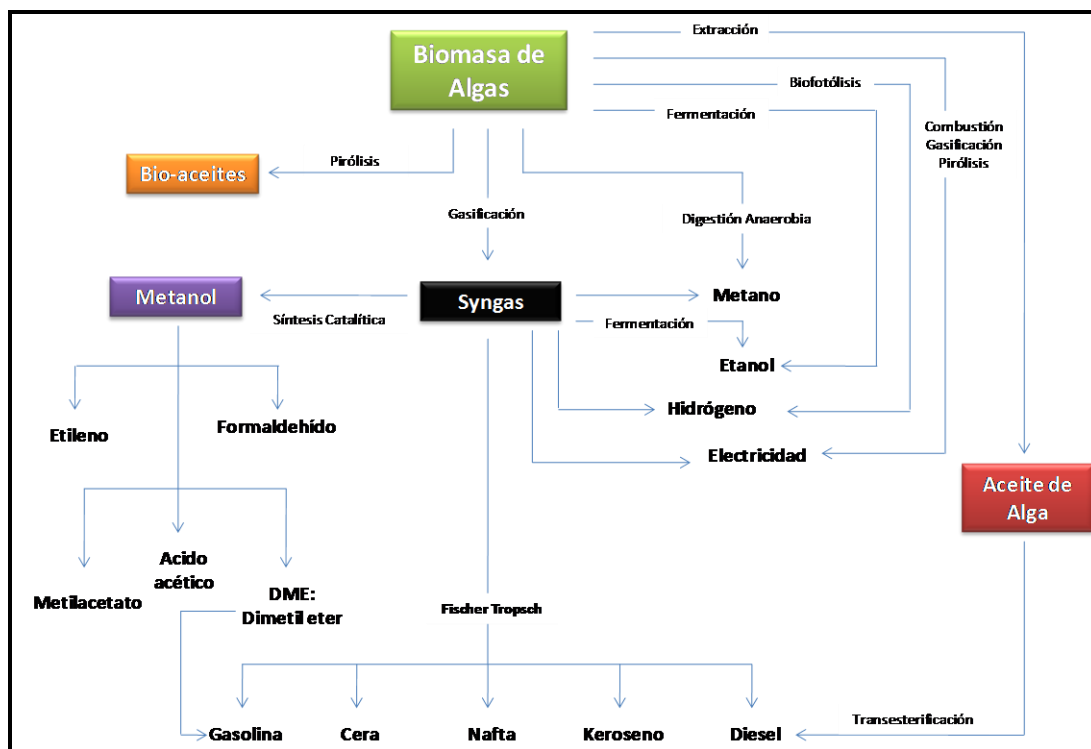


Figura 1: Concepto de Bio-refinería de Microalgas. Adaptado de Oilgae, 2010

Conclusiones y Recomendaciones

En este trabajo se describieron las distintas aplicaciones de las microalgas. Además, se describieron diferentes enfoques de aprovechamiento, desde biocombustibles a compuestos de alto valor como los PUFA y pigmentos. Actualmente alrededor del mundo, muchos centros de investigación y compañías están desarrollando la tecnología de proceso y de los productos de estos microorganismos. Algunas de las ventajas de la producción de microalgas son:

- Esta tecnología representa una oportunidad para la reducción de gases de efecto invernadero de las actividades antropogénicas.
- Pueden producirse biocombustibles como el biodiesel, bioetanol o biogás lo que disminuye de la presión política y económica de los países carentes de combustibles fósiles.
- La biomasa se puede producir en zonas que no pueden apoyar la agricultura. Evita la deforestación y el cambio de uso de la tierra.
- Las aguas residuales se puede utilizar en sistemas de algas como fuente de nitrógeno y fósforo. Posteriormente la biomasa puede utilizarse además como fertilizantes.
- Algunas especies de microalgas son fuente de productos necesarios para la nutrición humana: DHA, EPA, antioxidantes, proteínas.
- La biomasa de algas pueden ser utilizados como materia prima para bio-refinerías para producir diferentes tipos de productos (energía, alimentos, plásticos y fertilizantes).

Sin embargo, actualmente, los biocombustibles a partir de algas son criticados fuertemente debido al impacto de la energía, el agua y los productos a base de petróleo necesarias en el proceso de producción (como metanol, catalizadores). Además, la producción de glicerol y de su posterior disposición también se critica.

La mayoría de las empresas del mundo que hoy en día comercializan productos a partir de algas, comenzaron con la producción de combustibles para el sector del transporte (biodiesel, combustible de aviación). Sin embargo, el proceso de producción no es económicamente competitivo con los combustibles a base de petróleo. Por lo tanto, se necesitan incentivos económicos además de materias primas de bajo precio y bajos costos de procesamiento. Ante esta situación, estas empresas han invertido además en la producción y comercialización de otros compuestos de alto precio, pigmentos y ácidos grasos. Sin embargo, con el fin de contribuir a la reducción del consumo de energía del proceso de biocombustibles algas, se han propuesto diferentes prácticas:

- Cultivo de microalgas en agua de mar o de aguas residuales para reducir consumo de agua potable.
- La producción de etanol a partir de almidón de algas, una vez se ha extraído el aceite para biodiesel.
- Reutilización de glicerol y la biomasa residual para la conversión de energía con pirólisis, biogás.
- Reciclaje de agua de cultivo una vez que la biomasa fue cosechada.
- ajuste de pH con floculantes biológicos para facilitar su recolección
- Uso del calor solar para el secado de biomasa

Sin embargo, incluso para la producción de biocombustibles o de compuestos de alto precio, se requiere hoy en día más investigación para evaluar la producción de gran escala. Ambos productos necesitan procesos de extracción o purificación. Por lo tanto, se requiere una reducción de las pérdidas de producto durante las etapas de purificación.

Actualmente, para aumentar los rendimientos de producción se han evaluado modificaciones genéticas de microorganismos, ya sea para producir lípidos para producir biocarburantes y otros compuestos. Sin embargo, las condiciones de crecimiento del cultivo (temperatura, nutrientes, luz) aún deben ser evaluadas para aumentar la cantidad de compuestos específicos producidos por los microorganismos. Además, las condiciones de crecimiento deben ser probadas para simular las condiciones de cultivo al aire libre. Por último, se debe evaluar la estabilidad a largo plazo de los productos de algas ya que los pigmentos se degradan fácilmente debido a la temperatura, de luz o de otros microorganismos, mientras que los PUFA oxidan por desaturación.

A pesar de que se requiere mayor investigación en esta área, las microalgas son microorganismos que representan una gran oportunidad en los campos de investigación y desarrollo de procesos, es por eso que existen empresas dedicadas a este rubro en todo el mundo.

Agradecimientos

Se agradece a la Cátedra de Bioprocesos Ambientales y al Centro del Agua para América Latina y el Caribe por el apoyo concedido para la redacción de este documento.

Referencias

Abdel-Raouf N., Al-Homaidan A.A. and Ibraheem I.B.M. (2012). Microalgae and Wastewater Treatment. Saudi Journal of Biological Sciences. 19: 257–275

- Benemann JR. Utilization of carbon-dioxide from fossil-fuel — burning power-plants with biological-systems. (1993). *Energy Convers Manage.* 34, 999-1004.
- Brennan Liam, Owende Philip. Biofuels from microalgae- A review of technologies for production, processing and extractions of biofuels and co-products. (2009). *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 557-577
- CEMEX, Annual Report. (2011). http://www.cemex.com/CEMEX_AR2011/eng/docs/CX11_eng_final.pdf
- Chen Guan-Qun, Jiang Yue and Chen Feng. (2007). Fatty acid and lipid class composition of the eicosapentaenoic acid-producing microalga, *Nitzschia laevis*. *Food Chemistry.* 4, 1580-5.
- Chojnacka K, Chojnacki A, Go'recka H, (2005). Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere.* 59, 75–84.
- Demirbas Ayhan. (2003). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management.* 43, 2349-56.
- Demirbas Ayhan y Demirbas M. Fatih. (2010). *Algae Energy Algae as a New Source of Biodiesel.* Springer-Verlag London Limited. 199 pp.
- Garibay Hernandez Adriana, Vazquez-Duhalt Rafael. Sanchez Saavedra M. del Pilar, Carreon Serrano Leobardo, Martinez Jimenez Alfredo. (2009). Biodiesel a partir de Microalgas. *BioTecnología.* 3, 38-61.
- Herzog H and Golomb D. (2004). Carbon capture and storage from fossil fuels use. *Encyclop Energy.* 1, 1-11.
- Jacob-Lopes E, Revah S, Hernandez S, Shirai K, Franco TT. (2009a). Development of operational strategies to remove carbon dioxide in photobioreactors. *Chem Eng J.* 153, 120–6.
- Jacob-Lopes E, Scoparo CHG, Lacerda L, Franco TT. (2009b). Effect of light cycles (night/day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors. *Chem Eng Process.* 48, 306–10.
- Lee JS, Kim D, Lee JP, Park SC, Koh JH, Cho HS. (2002). Effects of SO₂ and NO on growth of *Chlorella* sp KR-1. *Bioresource Technology.* 81, 1-4.
- Lim Sing-Lai, Chu Wan-Loy, Phang. Siew-Moi. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology.* 19, 7314-7322.
- Mata Teresa M, Martins Antonio A, Caetano Nidia S. (2009). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 14, 217-232.
- Mata Teresa M, Melo Ana C, Simoes Manuel, Caetano Nidia S. (2011). Parametric study of a brewery effluent treatment by microalgae *Scenedesmus obliquus*. *Bioresource Technology.* 107, 151-158.
- Mercer Paula y Armenta Roberto E. (2011). Developments in oil extraction from microalgae. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*
- Mezzomo Natália, Saggiorato Adriana Galon, Siebert, Siebert Rochele, Tatsch Pihetra Oliveira, Lago Maria Cristina, Hemkemeier Marcelo, Costa Jorge Alberto Viera, Bertolin Telma Elita, Colla Luciane Maria. (2010). Cultivation of microalgae *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*) from biological treatment of swine wastewater. *Ciência e Tecnologia de Alimentos.* 1, 173-178.
- Oilgae. (2010). Oilgae comprehensive report. Energy from algae: products, market, processes and strategies.
- Pangestuti Ratih y Kim Se-Kwon. (2011). Biological activities and health benefit effects of natural pigments derived from marine algae. *Functional Foods Journal.* 4, 255–266.
- Pulz, O. y Gross, W. (2004). Valuable products from biotechnology of microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 65, 635–648.
- Pulz O. (2001). Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Appl Microbiol Biotechnol.* 57, 287–93.
- Shih-Hsin Ho, Chun-Yen Chen, Duu-Jong Lee, Jo-Shu Chang. (2010). Perspectives on Microalgal CO₂ emission mitigation systems- A review. *Biotechnology Advances.* 29, 189-198.
- Wang Liang, Min Min, Li Yecong, Chen Paul, Chen Yifeng, Liu Yuhuan, Wang Yingkuan, Ruan Roger. (2010). Cultivation of Green Algae *Chlorella* sp. in Different Wastewaters from Municipal Wastewater Treatment Plant. *Appl Biochem Biotechnol.* 162, 1174–11

OPTIMIZACIÓN DEL PRETRATAMIENTO ÁCIDO ASISTIDO POR MICROONDAS DE *Agave lechuguilla*.

OPTIMIZATION OF MICROWAVE-ASSISTED ACID PRETREATMENT OF AGAVE LECHUGUILLA.

*Leopoldo J. Ríos González ¹
Thelma K. Morales Martínez ¹
José Antonio Rodríguez de la Garza¹

Abstract.

*An orthogonal design $L9(3^4)$ was used to optimize the microwave acid pretreatment on *Agave lechuguilla* for ethanol production. The orthogonal analysis was done based on the results obtained from the nine pretreatments. The effect of four factors including H_2SO_4 concentration solution, pretreatment time, temperature and ratio of biomass to H_2SO_4 solution with three different levels on the chemical composition, cellulose/hemicellulose recoveries was investigated. According to the orthogonal analysis, the best conditions for recovery cellulose was 0.5% H_2SO_4 concentration, time 15 minutes, 60 °C temperature and 1:24 ratio of biomass.*

Key words. Acid pretreatment, Agave, microwave.

¹ Departamento de Biotecnología. Universidad Autónoma De Coahuila.

* Departamento de Biotecnología. Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. Venustiano Carranza e Ing. José Cárdenas S/N, col República Ote. Saltillo, Coahuila . CP25280 México. Leopoldo.rios@uadec.edu.mx 844 4155752

Resumen.

Un diseño ortogonal $L9(3^4)$ fue utilizado para optimizar el pretratamiento ácido asistido con microondas de biomasa de *Agave lechuguilla* con el objetivo de preservar celulosa. El análisis ortogonal se basó en los resultados obtenidos de los 9 pretratamientos realizados. El efecto de cuatro factores: concentración de H_2SO_4 , tiempo de pretratamiento, temperatura y proporción de masa:volumen con tres niveles diferentes, sobre la composición química y recuperación de celulosa y hemicelulosa fue investigado. De acuerdo al análisis ortogonal las mejores condiciones para recuperar la celulosa fueron a una concentración de H_2SO_4 de 0.5%, durante 15 minutos, a una temperatura de 60 °C y a una proporción masa:volumen de 1:24.

Palabras clave. Agave, microondas, pretratamiento ácido.

Introducción.

La demanda energética mundial y los efectos adversos causados al medio ambiente por el uso de combustibles fósiles, ha intensificado la búsqueda e investigación para el desarrollo de tecnologías de producción de nuevas fuentes de energía renovable eficientes y amigables con el medio ambiente. La demanda de energía del sector transporte, actualmente ocupa el 60% de combustibles fósiles a nivel mundial, y continuará aumentando debido al rápido crecimiento del parque vehicular (Yan, 2010). En consenso, los biocombustibles son parte de la solución, pero necesitan ser producidos de manera sustentable sin causar efectos adversos en la biodiversidad y manteniendo la seguridad alimentaria (Tilman, 2009).

El bioetanol es actualmente el biocombustible más prometedor, puede ser mezclado con gasolina o usado solo como única fuente de combustible, debido a su alto contenido de octanos, calor de vaporización y compatibilidad con los motores de vehículos modernos. El bioetanol de primera generación es ampliamente producido a partir de almidón de maíz y azúcares simples de bagazo de caña, sin embargo en algunos casos compite con la demanda en alimentos, y esto ha provocado el interés de la búsqueda de otras fuentes, tales como los materiales lignocelulósicos. Dichos materiales pueden ser madera, diferentes variedades de pastos, residuos de cosechas o de la agricultura que son bastante abundantes en el planeta con aproximadamente 200 billones de toneladas por año. Comparados con el grano, semilla o azúcar de cosechas, tienen una alta productividad por hectárea y requieren menos aportación de energía por unidad de biomasa producida (Fan Hu, 2011).

Los materiales lignocelulosicos están compuestos de un complejo heterogéneo de polímeros de carbohidratos (celulosa, hemicelulosa y lignina). Estos materiales son resistentes a la degradación y ofrecen estabilidad hidrolítica. (Amrita VERma, 2011). Para la conversión de materiales lignocelulósicos a etanol, sus polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) necesitan ser convertidos en sus monosacáridos correspondientes, los cuales subsecuentemente son fermentados a etanol mediante microorganismos. Sin embargo los materiales lignocelulósicos nativos son recalcitrantes a la descomposición por microbios y enzimas debido a sus características físicas y su composición química. El pretratamiento es entonces un paso esencial para superar esta recalcitrancia e incrementar los rendimientos de azúcares fermentables. Los diferentes tipos pretratamientos de lignocelulosicos pueden ser clasificados en físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos. Los físicos comprenden pretratamientos mecánicos, irradiación de microondas, irradiación de ultrasonido, irradiación rayos gamma, y pulsos eléctricos. La irradiación de microondas es un método alternativo al calentamiento convencional (el cual está basado en la transferencia de calor superficial), a diferencia del microondas que tiene la habilidad de interactuar directo entre el objeto en calentamiento y un campo electromagnético aplicado para crear calor (Hu and Wen, 2008). Por lo tanto el calentamiento es volumétrico y rápido (De la Hoz, 2005). El calentamiento por microondas incluye la reducción substancial de consumo de energía, tiempo y costo (Zumar, 2014)

Recientemente las plantas que son cultivadas en ambientes limitados de agua han llamado la atención como materias primas con gran potencial para la producción de bioetanol, debido a que estas pueden crecer en suelos marginales y de esta manera atenuar la competencia con suelos aptos para cultivos agrícolas de primera calidad necesarios para cosechar alimentos. Estas plantas comúnmente incluyen *Agave spp*, *Opuntia spp*, *Ananas comosus (pineapple)*, *Aloe vera* y *Vainilla planifolia*. De las cinco, el Agave es el más prometedor para la producción de biocombustibles, ya que estos pueden crecer con escasez de agua y están menos cubiertos de maleza. Actualmente los Agaves no son utilizados en la producción de etanol, la mayoría son cultivados como fuente de fibra, mientras que otros se usan para la producción de bebidas alcohólicas (Xiaoyu 2011).

El objetivo de este trabajo fue evaluar y optimizar el pretratamiento ácido asistido por microondas de biomasa de *Agave lechuguilla*, como materia prima alternativa para la producción de bioetanol.

Metodología.

Caracterización de la materia prima.

El material (biomasa) utilizado para estos estudios de pretratamiento fue obtenido de cogollos de *Agave lechuguilla* obtenidos del municipio de Ramos Arizpe, Coahuila y cuya georreferenciación es: Latitud: 25° 55'47" N; Longitud 101°55'47" O. Su acondicionamiento (cortado, secado y molienda) y caracterización química (contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina, humedad, proteínas, extractivos y cenizas), fue llevada a cabo bajo los protocolos NREL / TP-510-42628, NREL / TP-51042619 Y NREL / TP-51042622.

Optimización del pretratamiento.

Un diseño ortogonal Taguchi L_9 (3^4) fue utilizado para optimizar las condiciones de pretratamiento de biomasa de *Agave lechuguilla*. Los experimentos fueron llevados a cabo en un equipo de microondas Marca Milestone, Mod. Ethos Synth (Bergamo, Italia), con un reactor con capacidad de 170 ml y sistema de agitación de 100 rpm. Las cuatro variables dependientes con los tres niveles ensayados fueron: 1) la relación masa :volumen (1:12, 1:24 y 1:36), 2) el tiempo (5, 10 y 15 minutos), 3) la concentración de H_2SO_4 (0.5%, 1% y 1.5%) y la temperatura (60 °C, 100 °C y 120 °C), ver tabla 1. Cada muestra obtenida se caracterizó de acuerdo a los protocolos ya mencionados y los resultados se sometieron al análisis estadístico llevado a cabo con el programa Qualitek 4, analizando los efectos en la composición química del material pretratado y el % de recuperación de celulosa y hemicelulosa.

Tabla 1. Factores y Niveles del diseño ortogonal Taguchi L_9 .

Factores	Niveles		
	1	2	3
A) concentración H_2SO_4	0.5% (A1)	1.0% (A2)	1.5% (A3)
B) Tiempo	5 min (B1)	10 min. (B2)	15 min. (B3)
C) Temperatura	60 °C (C1)	100 °C (C2)	120 °C (C3)
D) Masa :volumen	1:12 (D1)	1:24 (D2)	1:36 (D3)

Resultados.

Materia prima

La caracterización química de la muestra de biomasa de *Agave lechuguilla* muestra una composición de 21%, 6.7% y 18.4% de celulosa, hemicelulosa y lignina respectivamente, así como 36% de extractivos y 10.2% de cenizas, 7.7 % otros componentes (proteínas, carbohidratos solubles).

Optimización del pretratamiento

Los cuatro factores estudiados A (concentración de ácido sulfúrico), B (tiempo), C (temperatura) y D (proporción masa:volumen), mostraron diferentes efectos sobre el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina después de los pretratamientos. Se seleccionaron tres niveles para cada factor, se obtuvieron los valores medios de cada nivel y se calculó el valor R restando el valor más alto del más bajo. Entre mayor sea el valor de R, tendrá más efecto sobre el factor estudiado. Como se observa en la tabla 2 la influencia de los factores para celulosa son de orden: $A > D > B > C$ basados en los valores R de mayor a menor. El factor A (concentración de ácido) en el proceso del pretratamiento es el parámetro más importante para la preservación de celulosa, ya que presenta el máximo valor de R (17.6). Para el caso de hemicelulosa el orden de influencia es de $A > B > D > C$ y para lignina sería $C > A > D > B$.

Tabla 2. Valores de R para los cuatro factores en la composición química.

Composición	Valor de R			
	A	B	C	D
Celulosa	17.6	3.20	3.0	6.97
Hemicelulosa	4.22	2.2	0.81	1.01
Lignina	3.02	1.50	3.41	2.02

Efecto de los diferentes factores/niveles en el % de recuperación de celulosa y hemicelulosa.

El principal propósito del pretratamiento es la solubilización de la hemicelulosa y modificar la lignina, mientras se conserve tanto como sea posible la celulosa en el sustrato recuperado. El efecto de los tres niveles de cada factor en la celulosa y hemicelulosa recuperada se muestran en las Figura 1 . El valor de R máximo encontrado para la celulosa recuperada fue en el factor A, el cual es la concentración del ácido seguido por C, B y D (Tabla 3).

Tabla 3. Valores de R de los cuatro factores para celulosa y hemicelulosa recuperada.

Composición	Valor de R			
	A	B	C	D
Celulosa recuperada	37.57	4.33	5.87	3.5
Hemicelulosa recuperada	39.67	12.33	3.33	20.33

Para la celulosa recuperada el porcentaje mayor fue de 82%, y el menor de 42%, (datos no mostrados) esto nos indica que a pesar de que el material aumenta en contenido de celulosa, lo masa recuperada es menor debido a la perdida de biomasa durante el pretratamiento. Para el porcentaje de hemicelulosa recuperada el valor más alto y bajo dieron dentro del factor A (concentración del ácido) siendo estos de 90% y 50% respectivamente, (Figura 1) confirmando que es la concentración del ácido la que tiene mayor efecto en la recuperación de dicho componente así como en su contenido.

Para la celulosa recuperada el máximo valor de R fue de 37.57, mientras que para la hemicelulosa fue de 39.67, ambos encontrados en el factor A (Tabla 3). Esto indica que la hemicelulosa es más susceptible al cambio en la concentración del ácido.

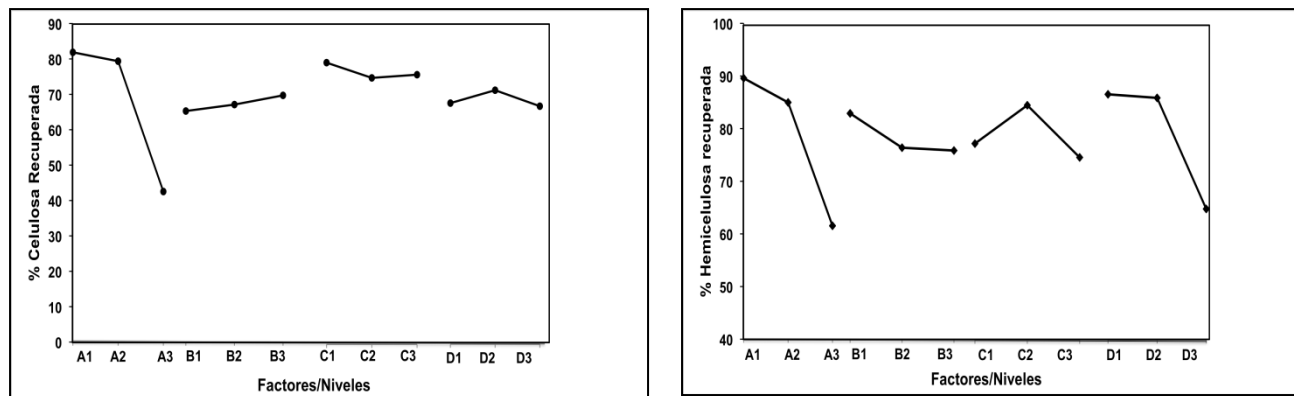


Figura 1. Efecto de los cuatro factores a diferentes niveles en celulosa y hemicelulosa recuperada.

Optimización del pretratamiento en base a celulosa recuperada analizado por Taguchi L₉ (3⁴).

En la optimización del pretratamiento, tomando como respuesta el porcentaje de celulosa recuperada, se obtiene el análisis de resultados, mostrando en la Tabla 4 el análisis de varianza (ANOVA) para el diseño realizado, así como los porcentajes de efecto de cada factor estudiado en respuesta al contenido de celulosa recuperada, donde la concentración del ácido tiene el mayor porcentaje (96.4%), mientras que los factores de tiempo, la temperatura y relación masa:volumen fueron menores al 1%. Las condiciones óptimas establecidas por el programa estadístico estiman como mejores condiciones para preservar la celulosa 0.5% de ácido sulfúrico, en 15 minutos, a 60°C, con una proporción masa:volumen 1:24 (Tabla 5).

Tabla 4. Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño Taguchi L₉ (3⁴).

Factores	GL	Sumas de cuadrados (S)	Varianza (V)	Porcentaje P (%)
Concentración	2	5820.000	2910.382	96.46
Tiempo	2	60.245	30.122	0.88
Temperatura	2	48.149	24.074	0.68
Relación m:v	2	66.681	33.34	0.99
Error	9	31.122	3.458	0.98
Total	17	6026.964		100.00

Tabla 5. Condiciones óptimas de la S/N: MAS GRANDE es mejor.

Serial no.	Factores	Valor	Nivel	Contribución
1	Concentración	0.5	1	13.949
2	Tiempo	15	3	2.359
3	Temperatura	60	1	2.266
4	Relación m:v	01:24	2	2.676
	Contribución total de todos los factores			21.249
	Gran promedio actual de rendimiento			67.921
	Resultado esperado de todos los factores			89.171
	Resultado de la validación			0

Conclusiones

En la bioconversión de biomasa, el contenido más alto de celulosa es el factor más importante para producir una concentración más alta de bioetanol, por lo cual el análisis de este parámetro es necesario cuando se evalúa una nueva tecnología de pretratamiento. En el presente estudio, se obtuvieron las mejores condiciones para lograr lo antes mencionado, encontrando que la concentración del ácido es el que tiene mayor efecto en este valor, así como también en el valor de hemicelulosa. En cuanto a las mejores condiciones se notó como la mayor concentración de ácido ataca de manera más fuerte la estructura del *Agave lechuguilla* provocando una pérdida de la celulosa presente en el material, lo cual indicaría para el proceso menos producción de bioetanol. La carga de sólidos es también un parámetro importante en este estudio, debido a que esto se refleja en la recuperación total de la biomasa, siendo el nivel 2 la mejor condición, esto resulta comprensible si tomamos en cuenta que en el nivel 1, una mayor cantidad de biomasa pre-tratada con una baja concentración de ácido provocaría poco o ningún efecto en la estructura del *Agave lechuguilla*, debido a la cantidad de extractivos presentes en la muestra, y para el caso de una menor carga de sólidos (nivel 3), aunque pudiera haber una mejor reacción, la recuperación del sólido sería definitivamente menor.

Sin embargo es importante realizar la validación con las condiciones que se obtienen del diseño estudiado, para además de corroborar los valores esperados, observar el comportamiento en la hemicelulosa y lignina bajo estas condiciones.

Referencias bibliográficas.

- Amrita Verma (2011), Key pretreatment of Technologies on cellulosic ethanol production. *Journal of Scientific Research*. 55:57-63
- De la Hoz, A., Diaz-Ortiz, A., and Moreno, A. (2005). Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, **34**, 164–178.
- D. Tilman, R. Socolow, J. A. Foley, J. Hill, E. Larson, L. Lynd, S. Pacala, J. Reilly, T. Searchinger, C. Somerville and R. Williams, *Science*, 2009, 325, 270–271.
- Fan Hu & Art Ragauskas (2012) Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry. *Bioenerg. Res.* **5**:1043–1066
- Hu, Z., Wang, Y., and Wen, Z. (2008). Alkali (NaOH) pretreatment of switchgrass by radio frequency-based dielectric heating. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **148**, 71–81.
- Xiaoyu Yan,*a Daniel K. Y. Tan,bc Oliver R.(2011). Life cycle energy and greenhouse gas analysis for agave-derived bioethanol Inderwildi,a J. A. C. Smith*b and David A. Kinga *Energy Environ. Sci.* **4**, 3110
- X. Y. Yan and R. J. Crookes, (2010) Energy demand and emissions from road transportation vehicles in China. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36** (6) 651–676.
- Zumar M. A. Bundhoo , Ackmez Mudhoo & Romeela Mohee (2013) Promising Unconventional Pretreatments for lignocellulosic Biomass, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **43**(20), 2140-2211

ADSORÇÃO DE H₂S EM ÓXIDO DE FERRO NANOESTRUTURADO

H₂S ADSORPTION ON NANOSTRUCTURED IRON OXIDE

Djema Maria Cristiano^{1*}
Paula Megumi Kawahara¹
Armando Borges de Castilhos Jr.¹
Paulo Belli Filho¹

Abstract

Biogas is a clean energy source and an alternative to substitute fossil fuels and to reduce their impact on the environment. However, biogas energy use is conditioned by the presence of contaminants which hinder the process and generate excessive maintenance costs. Hydrogen sulfide (H₂S) is the most dangerous, toxic and corrosive contaminant in the biogas, therefore its safe and efficient removal is essential to any kind of energy application. The aim of this study is to evaluate H₂S adsorption on nanostructured iron oxide for biogas purification in energy conversion systems. Adsorption tests were conducted in a continuous up-flow reactor (glass column) with the injection of synthetic mixture with concentration of 200ppmv H₂S (balanced in N₂). Results have shown that the best H₂S removal capacity is achieved in the lowest space velocity tested (3500 h⁻¹), which adsorbed 0.58 g of H₂S by gram of the adsorbent. High desulfurization potential is due to the presence of nanoparticles which give higher surface area for the adsorption. Nanostructured iron oxide can be utilized efficiently on the H₂S removal and contribute to the economic, environmental and technical feasibility of biogas energy recovery.

KeyWords: Adsorption, Biogas, Hydrogen Sulfide, Nanostructured iron oxide.

¹ Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

**Autor correspondente:* Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Rua Delfino Conte, Campus Reitor João David Ferreira Lima, Centro Tecnológico, Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos – Bairro Trindade – Florianópolis – Santa Catarina – Cep 88040 970 – Brasil. Tel.: +55(48) 37217743. E-mail: djemacristiano@gmail.com

Resumo

O biogás é uma forma de energia limpa e alternativa para substituir os combustíveis fósseis e, assim, reduzir os problemas ambientais causados por eles. Entretanto, o aproveitamento energético do biogás encontra-se condicionado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e acarretam dispendiosos custos de manutenção. O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é o contaminante mais perigoso, tóxico e corrosivo presente no biogás e, portanto, sua remoção segura e eficiente é fundamental para qualquer aplicação energética. O objetivo deste artigo é avaliar a adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado para fins de purificação de biogás em sistemas de conversão de energia. Os testes de adsorção foram conduzidos em reator de fluxo ascendente e contínuo (coluna de vidro), com a injeção de mistura sintética contendo a concentração de 200ppmv de H_2S (balanço em N_2). Os resultados mostraram que a melhor capacidade de remoção de H_2S foi apresentada pela menor velocidade espacial testada (3500 h^{-1}), que adsorveu 0.58 g de H_2S por grama de adsorvente. O alto potencial de dessulfurização é devido à presença de nanopartículas que conferem maior área superficial para a adsorção. O óxido de ferro nanoestruturado pode ser utilizado de forma eficiente na remoção de H_2S e, desta forma, contribuir para a viabilidade técnica, econômica e ambiental do aproveitamento energético do biogás.

Palavras-chave: Adsorção, Biogás, Óxido de ferro nanoestruturado, Sulfeto de hidrogênio.

Introdução

A demanda por energia no mundo está crescendo rapidamente, sendo que cerca de 88% desta demanda é suprida por combustíveis fósseis. Ao mesmo tempo, as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera crescem, e a queima de combustíveis não renováveis é a principal contribuição (Weiland, 2010). Tendo em vista que os combustíveis fósseis são finitos e sua utilização degrada o meio ambiente, esforços devem ser orientados na busca de novas fontes de energia. Neste contexto, o biogás é uma fonte potencial de energia renovável e é uma alternativa competitiva para produção de energia em relação à eficiência e aos impactos ambientais. Como o biogás substitui os combustíveis fósseis, há uma redução na emissão dos gases de efeito estufa, partículas e óxidos de nitrogênio (Persson *et al.*, 2006).

O biogás é um combustível formado durante a degradação anaeróbia da matéria orgânica, e suas principais fontes primárias de produção incluem estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial, aterros sanitários, digestores de resíduos animais e vegetais. Cerca de 98% do volume do biogás é tipicamente composto por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Outros componentes, tais como vapor d'água, nitrogênio (N_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e traços orgânicos, estão presentes em pequenas quantidades (Probiogas, 2010). O biogás é uma fonte de energia renovável versátil que pode ser empregada na geração de eletricidade e calor, como combustível para veículos, como fonte de hidrogênio para células a combustível, ou ainda ser introduzido na rede de gás natural. Entretanto, o uso do biogás como fonte de energia encontra-se condicionado pela presença de contaminantes que dificultam o processo e que acarretam dispendiosos custos de manutenção e interrupções na operação, o que, conseqüentemente, diminui os benefícios associados à valorização deste gás (Weiland, 2010).

É importante, portanto, incluir etapas de purificação do biogás antes do processo final de seu aproveitamento energético, sendo que os principais parâmetros que precisam ser removidos são: umidade, H_2S , CO_2 , compostos halogenados e siloxanos (Lindberg e Wellinger, 2006; Rasi *et al.*, 2011). Mesmo em baixas concentrações, estes compostos têm efeitos deletérios sobre o meio ambiente, a saúde humana e os equipamentos de conversão de energia. O sulfeto de hidrogênio é o mais perigoso, tóxico e corrosivo entre eles, e a sua remoção é uma necessidade para qualquer eventual utilização do biogás (Monteleone *et al.*, 2011). Diversas técnicas são empregadas na remoção de sulfeto de hidrogênio (dessulfurização), sendo a adsorção o método mais comumente aplicado quando há a necessidade de baixos níveis de H_2S no biogás. No entanto, algumas desvantagens - como o alto custo e a alta produção de resíduos - ainda são recorrentes para a maioria dos adsorventes. Neste contexto, o óxido de ferro apresenta um grande potencial de aplicação, devido ao seu baixo custo e à sua fácil obtenção na natureza, associados à sua área superficial relativamente alta. A utilização de nanopartículas de óxido de ferro no desenvolvimento de novos adsorventes para remoção de H_2S de correntes gasosas vem sendo recentemente pesquisada (Fan *et al.*, 2013;

Liu *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2013). A maior área superficial destes materiais propicia o aumento na potencialidade de remoção de H_2S , o aumento da vida útil do leito e, por conseguinte, a redução de resíduos gerados.

Deste modo, este artigo tem como objetivo avaliar a adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado, através de diferentes condições operacionais, com vistas à sua aplicação na purificação de biogás em sistemas de conversão de energia.

Metodologia

O desempenho do óxido de ferro nanoestruturado na dessulfurização foi avaliado a partir de testes de adsorção em reator de leito fixo e fluxo ascendente contínuo, com a injeção de mistura sintética de H_2S . O material adsorvente aplicado consiste em pellets de óxido de ferro nanoestruturados, os quais são produzidos e comercializados por uma empresa de mineração de carvão em Santa Catarina – Brasil (Carbonífera Criciúma S/A). As nanopartículas de óxido de ferro que formam os pellets são obtidas pelo tratamento térmico (a $300^\circ C$) do lodo químico da drenagem ácida de mina (Barbosa, 2013). O óxido de ferro selecionado para este trabalho é, portanto, produzido como forma de aproveitar economicamente os resíduos da mineração, além de promover a destinação ambientalmente correta dos mesmos (Figura 1).



Figura 1. Pellets de óxido de ferro nanoestruturados

Recentes estudos têm investigado o uso deste adsorvente para o tratamento de efluentes aquosos e/ou gasosos. Segundo o trabalho de Bernal (2012), os sólidos obtidos a partir do tratamento térmico do lodo da drenagem ácida da mineração são materiais cristalinos conformados por nanopartículas aciculares. Também, em Andersen (2011), as partículas de óxido de ferro foram medidas e apresentaram tamanho em torno de 66.7×427.5 nm. Barbosa (2013) mostrou, através de técnicas de caracterização, que os adsorventes peletizados obtidos são constituídos por nanopartículas cristalinas de geometria acicular, onde o principal constituinte é o ferro na forma de hematita.

Neste trabalho, o óxido de ferro apresenta-se em forma de pellets, com diâmetro de 2 mm e comprimentos de 3 a 10 mm. Como este material é formado por nanopartículas, a sua área superficial é da ordem de 150 a 200 m^2/g , valor este bem superior à área superficial descrita na literatura para o óxido de ferro granular convencional. A Tabela 1 expõe a descrição do material segundo o fabricante.

Tabela 1. Descrição do material adsorvente

Parâmetro	Valor	Unidade
Massa específica real	3.0	g/cm^3
Massa específica aparente	1.0	g/cm^3
Umidade	1.00	% em massa
Diâmetro médio dos pellets	2.00	mm
Comprimento dos pellets	3 a 10	mm
Área superficial	150 – 200	m^2/g
Fe_2O_3	> 80	% em massa

Com o objetivo de se determinar a capacidade de remoção de H_2S do óxido de ferro nanoestruturado, uma vazão de gás sintético, contendo concentração de sulfeto de hidrogênio igual a 200 ppmv (balanço em N_2), foi introduzida em uma coluna ($D_i=1.5$ cm) preenchida com o adsorvente. Durante o experimento, o fluxo de gás foi injetado pela base, sendo ajustado através de reguladores de pressão (manômetro) e válvulas de ajuste fino de um rotâmetro, com faixa de medição de 0 – 100 $NL.h^{-1}$, que realizou o controle da vazão do experimento. A medição da concentração de H_2S na saída da coluna foi feita a cada 2 minutos por meio do aparelho GEM 2000 (Landtec), que possui uma célula acoplada para medição de H_2S com uma faixa de 0 – 200 ppmv (Figura 2).

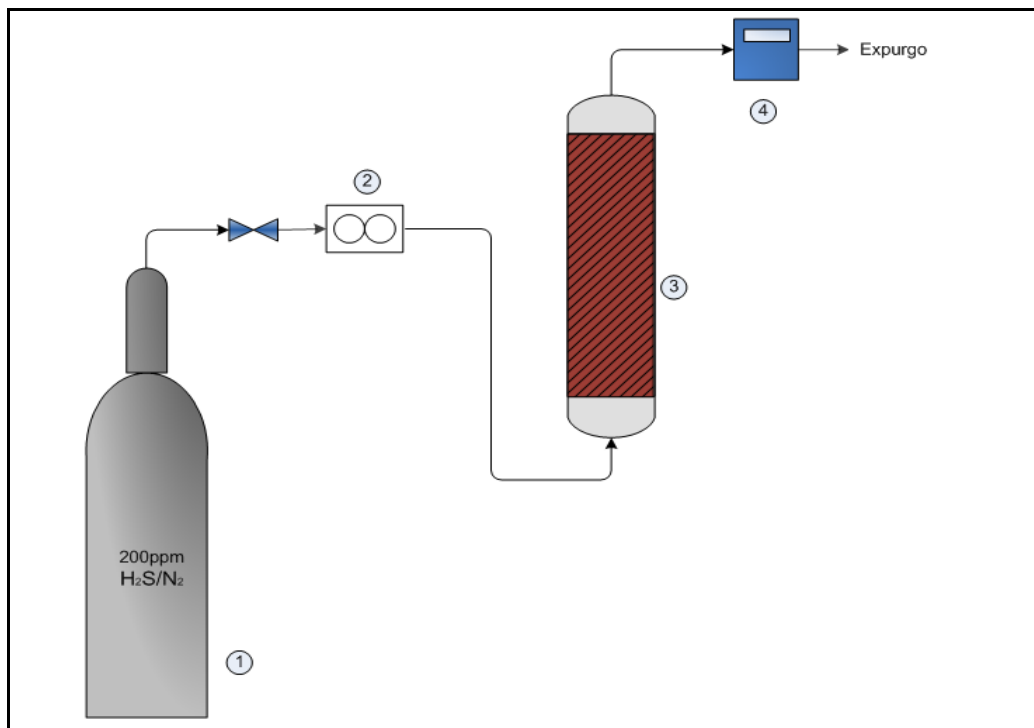


Figura 2. Aparato experimental dos testes de adsorção.

(1) Cilindro com mistura gasosa 200 ppmv H_2S/N_2 ; (2) Rotâmetro; (3) Reator de leito fixo; (4) Analisador da concentração de H_2S Gem 2000.

De acordo com testes preliminares, foram definidas as condições suficientes para os experimentos (vazão do gás e altura do leito adsorvente), a fim de evitar problemas operacionais. Com a determinação destes dados, foi possível calcular diferentes velocidades espaciais a serem testadas. A velocidade espacial (h^{-1}) é dada pela relação entre a vazão de operação do gás (l/h) e o volume do leito adsorvente (l), de acordo com a equação 1 abaixo (Monteleone *et al.*, 2011).

$$v_{\text{espacial}} = \frac{Q_{\text{gás}}}{V_{\text{leito}}}$$

Equação (1)

Sendo

v_{espacial} : velocidade espacial (h^{-1})

$Q_{\text{gás}}$: vazão de alimentação do gás (l/h)

V_{leito} : volume do leito adsorvente (l)

Após os testes preliminares, definiu-se a altura de leito adsorvente adequada como sendo 5 cm e, também, foram adotadas 3 diferentes velocidades espaciais para a realização dos testes de adsorção definitivos (Tabela 2).

Tabela 2. Condições experimentais dos testes de adsorção

Teste	$v_{\text{espacial}} (\text{h}^{-1})$	$D_{\text{coluna}} (\text{cm})$	$A (\text{cm}^2)$	$H_{\text{leito}} (\text{cm})$	$Q (\text{cm}^3/\text{s})$	$M_{\text{adsorvente}} (\text{g})$
1	3500	1.50	1.77	5	9	8.8
2	4500	1.50	1.77	5	11	9.0
3	6000	1.50	1.77	5	15	9.9

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada velocidade espacial, com os outros parâmetros constantes: concentração inicial de H_2S igual a 200 ppmv, gás seco, pressão de 1 atm e temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$).

Curvas de *breakthrough* foram feitas considerando a relação C/C_0 (Concentração de saída, medida pelo aparelho/ Concentração inicial – 200 ppmv H_2S) ao longo do tempo, para cada velocidade espacial testada. Com base na curva de *breakthrough*, pode-se determinar o tempo de ruptura, que corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar e o soluto é detectado na saída da coluna. Neste trabalho, o tempo de ruptura foi considerado o ponto em que a concentração final equivale a 10% da concentração de entrada ($C = 0.1C_0$) (Fan *et al.*, 2013). Este parâmetro é essencial nos estudos de adsorção, sendo que grandes tempos de ruptura proporcionam melhores eficiências na remoção de H_2S . Por razões operacionais, as curvas foram avaliadas até o ponto em que o adsorvente estava 50% saturado ($C=0.5C_0$).

A capacidade de adsorção do óxido de ferro (definida como g H_2S /g adsorvente) foi calculada de acordo com a Equação 2.

$$q = \frac{C_0 - C}{m} \times V \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo

q: quantidade de adsorvato (g H_2S /g óxido de ferro)

C_0 : concentração inicial do adsorvato (g/l)

C: concentração de saída do adsorvato (g/l)

V: volume de gás em contato com o adsorvente (l)

m: massa do material adsorvente (g)

Resultados

Curvas de breakthrough

O gráfico a seguir (Figura 3) apresenta as curvas de *breakthrough* para testes de adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado, sendo cada curva relativa a uma determinada velocidade espacial (3500 h^{-1} , 4500 h^{-1} , 6000 h^{-1}). A partir destas curvas, pode-se acompanhar a evolução, ao longo do tempo, da relação entre a concentração de saída e entrada de H_2S (C/C_0) na coluna de adsorção.

É possível observar que o teste de adsorção com menor velocidade espacial, correspondente a 3500 h^{-1} , obteve uma curva mais alongada, o que significa que o tempo para saturação de 50% do óxido de ferro nanoestruturado foi superior quando comparado aos testes com velocidades espaciais maiores. Já a curva relativa à velocidade espacial de 6000 h^{-1} denota uma menor estabilidade do processo e uma rápida saturação do meio. O teste de adsorção com velocidade espacial igual a 4500 h^{-1} apresentou uma curva intermediária às outras duas velocidades testadas. Deste modo, as curvas traçadas confirmam a relação inversamente proporcional existente entre o tempo de saturação do óxido de ferro nanoestruturado e a velocidade espacial aplicada.

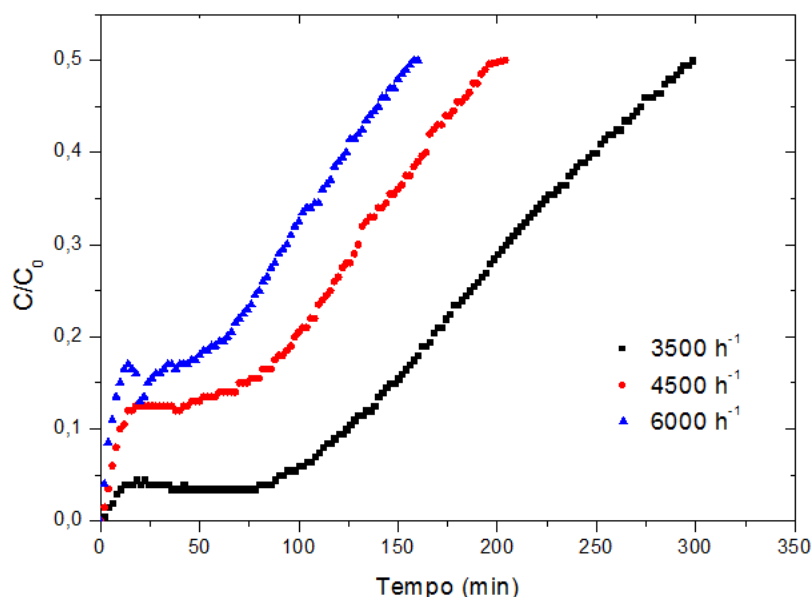


Figura 3. Curvas de *breakthrough* para a adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado, relativas às velocidades espaciais de 3500 h^{-1} , 4500 h^{-1} e 6000 h^{-1} .

A análise de uma curva de adsorção permite a determinação, também, do tempo de ruptura ($C = 0.1C_0$), sendo este parâmetro essencial para estudos e comparações. Para os testes referentes a 4500 h^{-1} e 6000 h^{-1} , o tempo de ruptura ocorreu em apenas 10 minutos e 6 minutos, respectivamente. Enquanto que no teste com velocidade espacial de 3500 h^{-1} , a concentração de saída atingiu 10% da concentração inicial somente no tempo de 2 horas e 04 minutos. A aplicação de velocidades espaciais maiores levou a uma maior instabilidade na fase inicial do processo de adsorção, o que gerou pequenos tempos de ruptura. Como a melhor eficiência do processo corresponde ao maior tempo de ruptura, os resultados indicam que quanto menor a velocidade espacial, maior é a eficiência de adsorção apresentada pelo material. Ainda, no teste de adsorção com menor velocidade espacial, o adsorvente foi saturado em 50% com o tempo de operação igual a 5 horas, evidenciando uma alta capacidade de adsorção de H_2S por parte do óxido de ferro nanoestruturado.

Os resultados dos experimentos sugerem que o óxido de ferro nanoestruturado possui potencial de adsorção comparável ao do carvão ativado. Bonatto (2013) avaliou duas marcas comerciais de carvão ativado na remoção de H_2S , com condições experimentais equivalentes a este estudo (coluna de 1.5cm de diâmetro e altura de leito 5 cm). Utilizando-se a mesma velocidade espacial de 4500 h^{-1} , o tempo de ruptura ($C=0.1C_0$) foi, em média, 50 minutos para os dois tipos de carvão ativado. No caso do óxido de ferro, a concentração de saída da coluna atingiu 20 ppmv em apenas 10 minutos, no entanto, esta concentração manteve-se praticamente constante até 50 minutos de operação. Ainda, o tempo para saturação de 50% do leito variou entre 70 e 200 minutos para as marcas testadas de carvão ativado. Para o óxido de ferro nanoestruturado, este tempo foi igualmente 200 minutos, o que demonstra a similaridade entre os potenciais de adsorção dos dois materiais.

Em Cristiano *et al.* (2014), a adsorção de H_2S em carvão ativado granular (CAG) e óxido de ferro granular (OFG) foi avaliada a partir de testes de bancada. Concluiu-se que o CAG possui melhor desempenho na dessulfurização quando comparado ao OFG, já que o carvão ativado exibiu maiores durações em minutos com eficiência de remoção acima de 90%, ou seja, maiores tempos até se atingir o ponto de ruptura, o que pode ser mais interessante para processos de purificação de biogás. No entanto, o óxido de ferro granular estudado pelos autores apresenta baixa área superficial específica, igual a $10.12 \text{ cm}^2/\text{g}$, o que explica sua baixa capacidade de remoção de H_2S (Becker, 2013). Enquanto

que, para o óxido de ferro nanoestruturado, a eficiência de remoção de H_2S foi bastante alta e comparável à do carvão ativado, devido à presença de nanopartículas que garantem uma maior área de adsorção.

Capacidade de adsorção

A capacidade de remoção de H_2S , em função da velocidade espacial e do grau de saturação do adsorvente, é mostrada na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Capacidade de adsorção do óxido de ferro nanoestruturado

Velocidade espacial	Grau de Saturação	Tempo de operação (min.)	Capacidade adsortiva (mg H_2S /g adsorvente)
3500 h^{-1}	10%	124	120.1
	50%	298	581.4
4500 h^{-1}	10%	10	1.0
	50%	230	391.5
6000 h^{-1}	10%	6	0.5
	50%	160	251.1

Os resultados mostram que a capacidade adsortiva depende da relação entre o volume de gás a ser tratado e o volume do leito adsorvente, ou seja, da velocidade espacial aplicada à coluna de adsorção. A melhor capacidade de remoção de H_2S foi apresentada pela menor velocidade espacial (3500 h^{-1}), que reteve cerca de 580 mg de H_2S por grama de adsorvente (0.58 g/g). Truong e Abatzoglou (2005) estudaram a purificação do biogás para fins energéticos, pela adsorção em colunas com óxido de ferro granular (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), e observaram que 1 g de óxido de ferro pode adsorver 0.11 g de H_2S . O óxido de ferro nanoestruturado removeu, aproximadamente, 5 vezes mais que este valor, considerando a metade de sua capacidade (50% de saturação). Assim, é possível afirmar que o material aqui estudado possui um potencial de adsorção de H_2S bem superior ao do óxido de ferro granular convencional e, por este motivo, pode ser empregado de forma mais eficiente na dessulfurização do biogás.

Fan *et al.* (2013) sugeriram que o excelente desempenho de nanopartículas de óxido de ferro na adsorção de H_2S é devido à sua alta área superficial. De fato, Liu *et al.* (2013) mostrou que a capacidade de dessulfurização é diretamente relacionada com a área superficial do óxido de ferro. Portanto, a alta capacidade de adsorção do óxido de ferro nanoestruturado é explicada pela sua área superficial, a qual é da ordem de 150-200 m^2/g . Os adsorventes nanocristais com óxido de ferro sintetizados em Rakmak *et al.* (2010) apresentaram área superficial de 172.6 m^2/g e, também, ótimos resultados na remoção de H_2S de biogás à temperatura ambiente.

Conclusões

A adsorção de H_2S em óxido de ferro nanoestruturado foi avaliada a partir de testes em laboratório. Observou-se que a melhor capacidade de remoção de H_2S foi apresentada pelo emprego da menor velocidade espacial (3500 h^{-1}), em que a massa de H_2S removida por massa de adsorvente correspondeu a 0.58 g/g. O alto potencial de dessulfurização pode ser explicado pela presença de nanopartículas, que conferem maior área superficial para a adsorção.

Os resultados deste trabalho indicam que o óxido de ferro nanoestruturado apresenta um alto potencial de dessulfurização, sendo este bastante similar ao do carvão ativado em determinadas condições operacionais. O carvão ativado tem provado ser um adsorvente muito eficiente, porém o alto custo dificulta e inviabiliza o seu uso na remoção de H_2S de biogás. Como o óxido de ferro nanoestruturado é fabricado a partir de resíduos da mineração, a sua utilização torna-se mais interessante do ponto de vista econômico e ambiental, podendo ser aplicado eficientemente nos sistemas de aproveitamento energético de biogás.

A fim de se alcançar uma maior eficiência de remoção de H_2S , novos testes de adsorção com velocidades espaciais ainda menores que 3500 h^{-1} estão sendo desenvolvidos. Os resultados obtidos com os testes em laboratório definirão

parâmetros de operação ótimos a serem adotados no dimensionamento de unidade de remoção de H₂S de biogás, em escala real, com óxido de ferro nanoestruturado.

Agradecimentos. – A realização deste trabalho contou com o apoio dos seguintes projetos e instituições: Projeto Desenvolvimento de soluções tecnológicas a partir do biogás produzido em aterro sanitário para geração de energia elétrica e térmica; FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos); PPGEA/UFSC (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina).

Referências Bibliográficas

- Andersen S.L.F. (2011) *Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustão catalítica de compostos orgânicos voláteis*. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis. 144 pp.
- Barbosa P.R.M. (2013) *Aplicação de óxidos de ferro peletizados como adsorvente para a remoção de arsênio dissolvido em água*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis. 89 pp.
- Becker H.R. (2013) *Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis. 110 pp.
- Bernal P.A.M. (2012) *Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis. 117 pp.
- Bonato I. da C. (2013) *Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado*. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis. 165 pp.
- Cristiano D.M., Bonatto I. da C., Becker H.R., Castilhos Jr, A.B. e Belli F.º P. (2014) Dessulfurização com carvão ativado e óxido de ferro para aproveitamento energético do biogás, em Publicações Técnicas do 4º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, 23 a 25 de abril, Bento Gonçalves, Brasil.
- Fan H.L., Sun T., Zhao Y. P., Shangguan J. e Lin J.Y. (2013) Three-Dimensionally Ordered Macroporous Iron Oxide for Removal of H₂S at Medium Temperatures. *Environmental Science & Technology*, **47**(9), 4859-65.
- Lindberg A. e Wellinger A. (2006) Biogas Upgrading and Utilization - IEA Bioenergy Task 24. International Energy Association, Paris. 20 pp.
- Liu X., Meng X. e Zhao J. (2013) Synthesis of nanocrystalline iron oxides with mesostructure as desulfurizer. *Materials Letters*, **92**, 255–258.
- Monteleone G., Francesco M., Galli S., Marchetti M. e Naticchioni V. (2011) Deep H₂S removal from biogas for molten carbonate fuel cell (MCFC) systems. *Chemical Engineering Journal*, **173**, 407– 414.
- Persson M. e Wellinger A. (2006) Biogas upgrading upgrading to vehicle fuel standards and grid injection. *IEA Bioenergy*. PROBIOGAS (Projeto Brasil Alemanha de Fomento ao Aproveitamento Energético do Biogás). (2010) *Guia prático do biogás*. 5ª edição, Gülzow, 234 pp.
- Rakmak N. (2010) Synthesis of Fe/MgO nano-crystal catalysts by sol–gel method for hydrogen sulfide removal. *Chemical Engineering Journal*, **162**, 84–90.
- Rasi S., Lantela J. e Rintala, J. (2011) Trace compounds affecting biogas energy utilization – a review. *Energy Convers Manage*, **52**, 3369–3375.
- Truong L.V.-A. e Abatzoglou N. (2005) A H₂S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector. *Biomass and Bioenergy*, **29**, 142–151.
- Weiland P. (2010) Biogas production: current state and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, **85**, 849–860.
- Zhang X., Doua G., Wanga Z., Li L., Wanga Y., Wanga H. e Haoa Z. (2013) Selective catalytic oxidation of H₂S over iron oxide supported on alumina-intercalated Laponite clay catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **260**, 104-111.

REMOCIÓN DE NUTRIENTES EN DOS TIPOS DE AGUAS RESIDUALES Y RECUPERACIÓN DE LÍPIDOS UTILIZANDO LA MICROALGA *CHLORELLA VULGARIS*

NUTRIENT REMOVAL IN TWO TYPES OF WASTEWATER AND LIPID RECOVERY USING MICROALGAE *CHLORELLA VULGARIS*

José Antonio Rodríguez de la Garza¹

Claudia Elizabeth Ruiz Dávila²

Leopoldo Javier Ríos Gonzales³

Yolanda Garza García⁴

Abstract

Lipids are biomolecules of scientific and technological interest for the many applications that can be achieved with them; microalgae are microorganisms with which we have studied the production of lipids, as these microorganisms synthesize as sources of reserve and protection. The synthesis of these biomolecules other than depend on the species, is achieved by manipulating a variety of physical and chemical conditions which responds to the stress generated microalgae accumulate lipids and / or polysaccharides. The microalgae Chlorella vulgaris was used in this paper to evaluate its performance in removing nutrients and lipid accumulation in two different types of wastewater. Chlorella vulgaris was grown in each of the waste water at 20 ° c, with constant aeration and energy source using white light with an intensity of 2500 lux in cycles of light: 12 hour darkness. The results show that increased nutrient removal was presented the residual water from the wastewater treatment plant of the Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro compared to the municipal slaughterhouse wastewater.

Key words: lipids, microalgae, removal, synthesis

^{1,2,3,4} Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila

^{2*} Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma de Coahuila. Boulevard Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés Colonia República, Saltillo, Coahuila, C.P. 25280. México. Tel (044) 844-275-72-81. ely255_272@hotmail.com

Resumen

Los lípidos son biomoléculas de interés científico y tecnológico por la gran cantidad aplicaciones que se puede lograr con ellos, existen microorganismos como las microalgas con los que se ha estudiado la producción de lípidos, ya que estos organismos los sintetizan como fuentes de reserva y protección. La producción de estas biomoléculas depende de la especie utilizada, pero también se logra manipulando diversas condiciones físicas y químicas con las cuales la microalga responde al estrés generado acumulando lípidos y/o polisacáridos. La microalga *Chlorella vulgaris* fue utilizada en este trabajo para evaluar su comportamiento en la remoción de nutrientes y la acumulación de lípidos, en dos tipos diferentes de aguas residuales. *Chlorella vulgaris* se cultivo en cada una de las aguas residuales a 20°C, con aireación constante y como fuente de energía se usó luz blanca con una intensidad de 2500 luxes en ciclos de luz: oscuridad de 12 horas. Los resultados obtenidos nos muestran que se presentó una mayor remoción de nutrientes el agua residual proveniente de la planta tratadora de aguas residuales de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro en comparación con el agua residual del rastro municipal.

Palabras clave: lípidos, microalgas, remoción, síntesis.

Introducción

La búsqueda de nuevas alternativas para mitigar la creciente escasez de combustibles, ha hecho que se investigue con diferentes materias primas de origen natural para que los biocombustibles producidos a partir de estos sean renovables, amigables con el medio ambiente y no entren en competencia directa con los alimentos, ya que los biocombustibles producidos en la actualidad como es el caso del etanol pueden afectar la seguridad alimentaria, porque la materia prima principal para su producción es el maíz cultivo de grado alimenticio, de alta demanda a nivel mundial. Entre las materias primas que se han estudiado están la biomasa que queda como residuo de algún proceso o la biomasa microbiana que produce metabolitos de alto valor como carbohidratos y lípidos (García *et al.*, 2012). La biomasa microbiana puede ser aprovechada en su totalidad por la gran cantidad de compuestos de alto valor comercial y enzimas. Para el caso de los biocombustibles existen microorganismos como las bacterias y las microalgas que pueden producir carbohidratos y lípidos para su posterior transformación a Bioetanol y Biodiesel respectivamente. Las microalgas son microorganismos fotosintéticos unicelulares procariotas y eucariotas (Hernández, *et.al.*, 2009), de estructura simple, lo cual deriva en un rápido crecimiento y una alta productividad de biomasa, pueden acumular grandes cantidades de material oleoso que posteriormente pueden ser transformados a Biodiesel, que es una alternativa factible por la facilidad de síntesis de este combustible. Estos microorganismos se han utilizado ampliamente para el tratamiento de aguas residuales lo que hace este proceso óptimo para el cultivo de microalgas y la extracción de lípidos producidos (Aravantino *et. al.*, 2013). El objetivo del presente trabajo fue evaluar la remoción y acumulación de lípidos en dos tipos de aguas residuales para la posterior optimización y producción de biodiesel. Este trabajo es parte inicial de un proyecto a mediano plazo para la obtención de Biodiesel a partir de biomasa microalgal.

Metodología

Se recolectaron 10 litros de agua residual cruda de la planta tratadora de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN) y del rastro municipal, Saltillo, Coahuila, se inoculo cada una de las aguas residuales con un volumen de 5ml de cultivo previamente aclimatado de la microalga *Chlorella vulgaris*, cepa axénica proporcionada por el laboratorio de Bioprocesos de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila el volumen de trabajo fue de 500 ml de cada una de las aguas residuales en frascos Duran, el cultivo se burbujeo con aire a una velocidad de flujo de 0.4 LPM, a una temperatura de 30±1 °C se utilizo luz blanca como fuente de energía a una intensidad de 2500 luxes en fotoperiodos de 12 horas luz: oscuridad. El tiempo de cultivo fue de 10 días (Yecong, 2009). Cada experimento se llevo a cabo por duplicado. Diariamente se extrajo una alícuota de 10 ml de la cual se determinó en cada muestra extraída la concentración de fosfatos por el método colorimétrico del amarillo de ácido vanadio-molibdofosfórico y nitratos por el método de la cacetelina de acuerdo a las metodologías de la norma mexicana para la determinación de fosfatos y nitratos en agua potable y residual. El crecimiento microalgal se determino por conteo directo en cámara de Neubauer y por densidad óptica, la remoción de nutrientes y el crecimiento del microorganismo se monitoreo cada 24 horas. La biomasa algal obtenida se separo por decantación y se secó a 30°C por 1 minuto, ya seca se pesó y se llevó a una extracción soxhlet con una mezcla de solventes hexano/

etanol en relación 1:1 se separo la fracción oleosa y los solventes residuales se evaporaron en un rotavapor a 200 R.P.M por 1 hora.

Resultados

Los resultados obtenidos nos muestran que la microalga *Chlorella vulgaris* tuvo una mayor tasa de crecimiento y una mayor remoción de nutrientes en el agua residual proveniente de la planta tratadora de aguas residuales de la UAAAN como puede observarse en las figuras 1 y 2, en comparación con el agua residual de la planta tratadora de aguas residuales del rastro municipal, estas variaciones en la adaptabilidad pueden deberse principalmente a que las fuentes de carbón disponibles en el agua residual de la UAAAN son menos complejas que las provenientes del agua del rastro en las cuales se encuentran en su mayoría proteínas que son biomoléculas más complejas y de alto peso molecular, el microorganismo prefiere metabolizar las fuentes de carbono más fácilmente asimilables, con las cuales no requiera un alto gasto energético para la producción de enzimas que degraden el sustrato, como puede observarse en la figura 2 en la cual se puede ver que el crecimiento en el agua de la UAAAN tiene una tendencia lineal a diferencia del agua del rastro que presenta crestas lo que significa que hay baja concentración celular, debido a que la energía necesitada para el crecimiento es utilizada para asimilar el sustrato. Esto se puede también observar en la tabla 1 en la cual se realizó una caracterización inicial de cada una de las aguas residuales en la cual los valores en cuanto a nutrientes y materia orgánica están en concentraciones muy similares, pero la diferencia principal radica en complejidad de la fuente de carbono disponible, ya que las microalgas en cuanto a la producción de lípidos se obtuvo una mayor concentración en el agua residual proveniente del rastro esto se debe a que la microalga acumula lípidos de reserva cuando tiene dificultad para metabolizar el sustrato.

Tabla 1. Caracterización de las aguas residuales utilizadas

Tipo de agua	Parámetro medido (concentración en mg/l)		
	DQO	Concentración de fosfatos	Concentración de nitratos
Agua residual Narro	144.5	35	14.8
Agua residual Rastro	137.75	25	13.75

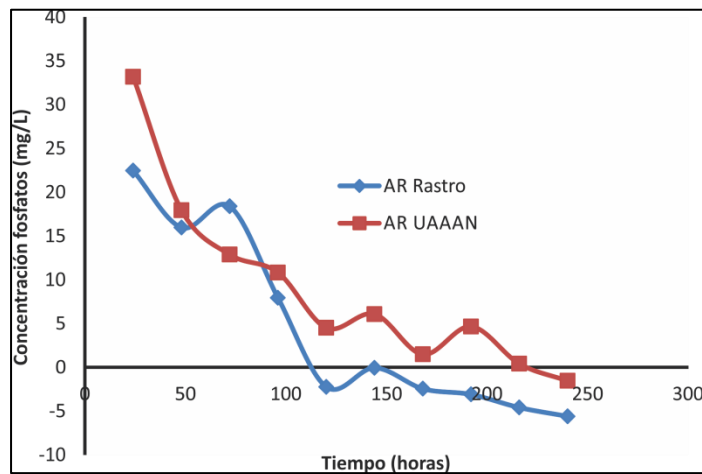


Figura 1. Remoción de fosfatos en dos tipos de agua residual (Planta tratadora Rastro y Planta tratadora UAAAN) mediante *Chlorella Vulgaris*

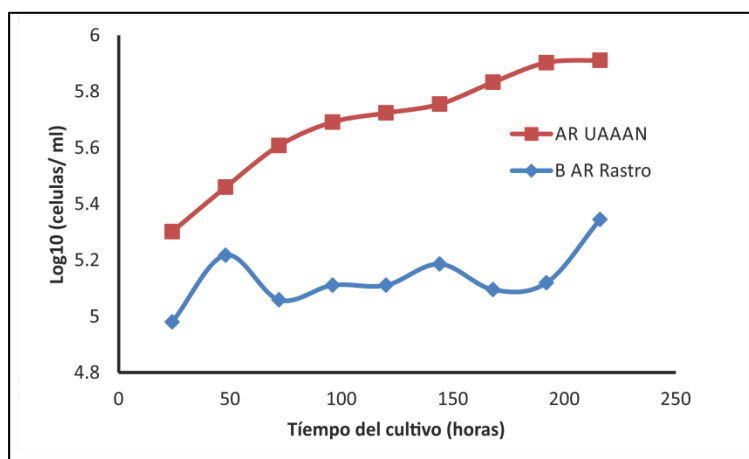


Figura 2. Crecimiento de biomasa algal (*Chlorella Vulgaris*) en dos tipos de agua residual (Planta tratadora Rastro y Planta tratadora UAAAN).

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos el agua residual de la UAAAN, presenta las mayores ventajas en cuanto a la concentración de biomasa y el contenido final de lípidos, esto debido a la facilidad con la que la microalga puede metabolizar el sustrato, por lo tanto este tipo de agua es el ideal para los posteriores experimentos en la optimización y síntesis de lípidos para su transformación a biodiesel. No se descarta el uso de agua residual del rastro para otros estudios, ya que aporta muchos nutrientes, pero debe manejarse en otras condiciones, ya que se realizaron estudios con diluciones de este tipo de agua y se observaron buenos resultados en cuanto al crecimiento de la microalga *Chlorella vulgaris* pero las diluciones para este análisis no se consideraron pertinentes solo el uso del agua cruda.

Referencia Bibliografía

- Abo-shadi A.M., Mohamed Y.A., Lasheen T. Chemical composition of the wall in some green algae species. (1993). *Biologia planetarium*. 35, 629-632.
- Aravantino F.A., Theodorakopoulos M.A., Manariotis I.D. (2013). Selection of microalgae for wastewater treatment and potential lipids production. *Bioresource technology*, 147, 130-134.
- Chen Y., Seetharaman V. (2013). Simultaneous assay of pigments, carbohydrates and lipids in microalgae. *Analytica Chimica Acta*. 776. 31-40.
- Cheng Y., Zheng Y., Vanderghenst J.S. Rapid quantitative analysis of lipids using a colorimetric method in a microplate format. (2011). *Lipids*. 46. 95-103.
- García Cuadra F., Jawiarczyk N., Gonzales López C.V., Fernández Sevilla J.M. Y Acién Fernández F.G. (2012). Valorización de biomasa de microalgas: Aprovechamiento de proteínas, carbohidratos y lípidos. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental Algal*. 3(2):147-161.
- Hernández Garibay A., Vásquez Duhalt R., Sánchez Saavedra M., Serrano Carreón L., Martínez Jiménez A. (2009). Biodiesel a partir de microalgas. *Biotecnología*. 3, 13.
- Kadar E., Rooks P., Laker C., White D. The effect of engineered iron nanoparticles on growth and metabolic status of marine microalgae cultures. (2012). *Science of the total environment*. 439, 8-17.
- Li Y., Zhou W., Hu B., Min M., Chen P., Ruan R. (2009). Effect of Light Intensity on Algal Biomass Accumulation and Biodiesel Production for Mixotrophic Strains *Chlorella kessleri* and *Chlorella protothecoide* Cultivated in Highly Concentrated Municipal Wastewater. *Biotechnology and Bioengineering*, 109, 9.
- Liang M. H., Jiang J.G. Advancing oleaginous microorganisms to produce lipid via metabolic engineering technology. (2013). 52, 395-408.
- Perez pazos J., Fernandez Izquierdo P. Synthesis of neutral lipids in *Chlorella* sp. (2011). Under different light and carbonate conditions. *Ciencia, tecnología y future*. 4.

- Sorgüven E., Özilgen M. Thermodynamic efficiency of synthesis, storage and breakdown of the high energy metabolites by photosynthetic microalgae. (2013). *Energy*. 58. 679-687.
- Suali E., Sarbatly R. Conversion of microalgae to biofuel. (2012). *Renewable and sustainable energy reviews*. 16, 4316-4342.
- Xiufen L., Han X., Quinyu W. Large scale biodiesel production from microalga *Chlorella protothecoides* through heterotrophic cultivation in bioreactors. (2007). *Biotechnology and bioengineering*.
- Yesang C., Cheirsilp B. Effect of nitrogen, salt and iron content in the growth medium and light intensity on lipid production by microalgae isolated from freshwater sources in Thailand. (2011). *Bioresource Technology*. 102. 3034-3040.

POTENCIAL TEÓRICO DE GERAÇÃO DE METANO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MICROALGAS

THEORETICAL METHANE POTENTIAL FROM MICROALGAE WASTE

Viviane T. de C. Neves ^{1*}

Emerson Andrade Sales ²

José Roberto Bispo de Souza ³

Louise Lins de Souza ¹

Louisa W. Perelo ¹

Abstract

*There is a consensus on the need for maximum utilization of biomass of microalgae for the economic and environmental viability of microalgal biofuels. We emphasize the use of residual biomass after lipid extraction as a substrate for anaerobic digestion to produce methane. One of the important issues in the anaerobic digestion of waste microalgae is the influence of pre-treatment on the yield of methane is that the process of extraction can be considered a pretreatment. Aiming to determine the theoretical potential for methane generation from microalgae species *Nannochloropsis* sp. before extraction of lipids (NB), waste extraction of lipids using hexane (RENH) and waste of this specie after transesterification (RTN) and *Chaetoceros muelleri* process even after the process (RTCM) biomass NB, RENH, RTN and RTCM were characterized with respect to biochemical composition. All samples showed low levels of volatile solids and C/N ratio. In addition, samples of NB exhibited alkaline pH. Thus, the samples studied have characteristics which are not ideal for use as the sole substrate for anaerobic digestion. The theoretical potential of methane estimated to NB, RENH, RTN, RTCM was 0.208; 0.257; 0.155 and 0.269 L CH₄ gSV⁻¹, respectively. These values are near the average for the methane produced by microalgae reported in literature. To compensate for the low levels of volatile solids and C/N co-digestion of waste carbon-rich microalgae with substrates should be performed.*

KeyWords: Microalgae, anaerobic digestion, theoretical methane potential

¹ Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia.

² Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

³ Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia.

*Departamento de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Rua Aristides Novis, 02-Federação, Salvador, Bahia. CEP 40210-630. Brasil. E-mail: vivianetecn@gmail.com

Resumo

Há um consenso sobre a necessidade de aproveitamento máximo da biomassa das microalgas para a viabilidade econômica e ambiental dos biocombustíveis de microalgas. Destaca-se a utilização da biomassa residual após a extração dos lipídios como substrato para digestão anaeróbia para a produção de metano. Uma das questões importantes da digestão anaeróbia do resíduo de microalgas é a influência do pré-tratamento no rendimento de metano sendo que o processo de extração pode ser considerado um pré-tratamento. Tendo como objetivo determinar o potencial teórico de geração de metano a partir de microalgas da espécie *Nannochloropsis* sp. antes da extração de lipídios (NB), dos resíduos extração de lipídios utilizando hexano (RENH) e resíduos dessa espécie após processo de transesterificação (RTN) e de *Chaetoceros muelleri* após mesmo processo (RTCM) a biomassa de NB, RENH, RTN e RTCM foram caracterizadas quanto à composição bioquímica. Todas as amostras apresentaram baixos valores de sólidos voláteis e da relação C/N. Além disso, as amostras de NB apresentaram pH alcalino. Desta forma, as amostras estudadas apresentam características que não são as ideais para utilização como substrato único para digestão anaeróbia. O potencial teórico de metano estimado para NB, RENH, RTN, RTCM foi de 0.208; 0.257; 0.155 e 0.269 L CH₄ g SV⁻¹, respectivamente. Esses valores são próximos da média de metano produzido por microalga registrada na literatura. Para compensar os baixos valores de sólidos voláteis e C/N deve ser realizada co-digestão dos resíduos de microalgas com substratos ricos em carbono.

Palavras-chave: Microalgas, digestão anaeróbia, potencial teórico de metano

Introdução

O uso de microalgas para a produção de biodiesel vem sendo discutido extensivamente na literatura e é objeto de pesquisas em todo o mundo (Ehimen et al, 2011; Benemann et al, 2012). Porém, em função da alta demanda de nutrientes como o nitrogênio e o fósforo para o cultivo, o descarte da biomassa residual do processo de produção de biodiesel pode causar impactos ecológicos e econômicos negativos (Sialve et al, 2009). A recuperação desses nutrientes é um dos pontos-chave para a sustentabilidade da produção de biodiesel baseado nas microalgas (ter Veld, 2012). Além disso, análises do balanço energético e econômico mostram que sistemas de produção utilizando microalgas que não gerem resíduos como co-produtos para uso posterior podem ser menos vantajosos.

Os métodos atuais para produção de biodiesel de microalgas produzem em torno de 60-70% de resíduos (Ward et al, 2014). Estima-se que para cada litro de biodiesel produzido a partir de microalgas seriam gerados aproximadamente 2.4 kg de resíduo de microalgas (Bryant et al, 2012). Dessa forma, após a utilização da biomassa de microalgas para a produção de biodiesel, os resíduos ainda devem ser utilizados como fertilizantes, para produção de maltodextrina, retornar ao sistema de cultivo como fonte de carbono e nitrogênio, fonte de proteínas na dieta de ruminantes e para produção de biogás por meio da digestão anaeróbia (Zheng et al, 2012; Lam et al, 2014; Lodge-Ivey et al, 2014). Essa última alternativa mostra-se a mais importante, já que a extração de energia da biomassa residual pode servir como uma forma de maximizar a produção de energia obtida por meio das microalgas e reduzir o custo total dos processos e resíduos (Ehimen et al, 2009; Gao et al, 2012; Zhu, 2014).

O aumento do interesse pela digestão anaeróbia está relacionado com a habilidade que essa possui para tratar e converter uma ampla gama de resíduos orgânicos em energia (Sialve et al, 2009). “No futuro a digestão anaeróbia será uma das principais formas de tratamento e valorização de resíduos sólidos, já que ela reduz a quantidade de resíduos e leva a produção de metano” (Lesteur et al, 2010). Um dos desafios apontados pelos autores para a concretização dessa previsão será justamente determinar o potencial de produção de metano dos materiais a serem processados.

Devido à sua importância para a viabilidade econômica e ambiental dos biocombustíveis de microalgas, há um número crescente de investigações experimentais sobre a produção de CH₄ utilizando biomassa residual de microalgas pós-extração dos lipídios (Ehimen et al, 2009, 2011; Yang et al, 2011; Park & LI, 2012; Park et al, 2012; Suresh et al, 2013; Keymer et al, 2013; Alzate et al, 2014; Kinnunen et al, 2014; Ramos-Suarez & Carreras, 2014; Zhao et al, 2014).

O rendimento de metano é dependente das características da espécie de microalga utilizada como substrato. O conhecimento da complexidade de cada espécie como substrato ou co-substrato para a digestão anaeróbia será

extremamente benéfico para esse processo e permitirá a otimização do rendimento (Ward et al, 2014). Ademais, “a caracterização da biomassa é uma forma de conhecer seu potencial de digestão e obtenção de determinados produtos visando obter um aproveitamento mais eficiente em suas mais diversas aplicações (...)” (Borges, 2010).

Nesse sentido, o presente trabalho visa contribuir na pesquisa referente às microalgas como substrato para digestão anaeróbia por meio da caracterização da espécie *Nannochloropsis* sp. sem extração de lipídios e dos resíduos da extração utilizando hexano e do processo de transesterificação dessa e da espécie *Chaetoceros muelleri*. Ademais, o processo de digestão desses substratos será avaliado bem como os produtos gerados.

Metodologia

Foram utilizadas as biomassas cujo lipídio não foi extraído (referida como *Nannochloropsis* sp. bruta - NB) e biomassa residual dos processos de extração de lipídios de *Nannochloropsis* sp utilizando hexano (referida como RENH) e do processo de transesterificação de *Nannochloropsis* a 250 °C e 60 bar (referida como RTN). Os resíduos do processo de transesterificação de *C. muelleri* a 250 °C e 60 bar serão referidos pelo acrônimo RTCM.

As amostras de NB, RENH, RTN e RTCM foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), demanda química de oxigênio total (DQOt) e solúvel (DQOs), proteínas, lipídios, carboidratos e conteúdo de carbono e nitrogênio elementar e pH.

A determinação de ST, SV e DQO das amostras foi realizada com base no Método 2540 G e 5220 D do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, respectivamente (APHA, 2012). O teor total de proteínas nas amostras foi estimado multiplicando o valor de nitrogênio obtido por meio da análise elementar por 6,25 (Prajapati et al, 2014). Para determinação do valor total de lipídios foi utilizado o método de Bligh-Dyer (1959). As análises de carbono e nitrogênio elementar foram realizadas utilizando Analisador Elemental CHNS (Thermo Finnigan Flash EA 1112 series). O conteúdo de carboidrato foi calculado pela subtração do valor de proteína, lipídios e cinzas de 100% (Suresh et al, 2013). O pH dos substratos sólidos foram medidos por meio de tiras indicadoras de pH (Merck®) após serem diluídos em água na razão de 1:2,5 (substrato-água) e agitadas por duas horas (Ramos-Suarez e Carreras, 2014).

O potencial teórico de metano da biomassa sem extração e dos resíduos foi estimado conforme Equação 1:

$$PTM = 1/100 (A \times C_L + B \times C_P + C \times C_C) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

A é rendimento de metano específico de lipídios (1,014 L CH₄ g⁻¹ SV);

B é o rendimento de metano específico de proteínas (0,851 L CH₄ g⁻¹ SV);

C é o rendimento de metano específico de carboidratos (0,415 L CH₄ g⁻¹ SV);

C_L, C_P, C_C são a % de lipídios, proteínas, carboidratos em ST da biomassa analisada (Prajapati et al, 2014).

Resultados

Caracterização da biomassa de microalga bruta e dos resíduos

Os dados referentes à caracterização das biomassas estudadas estão listados na Tabela 1.

O conhecimento da composição bioquímica da biomassa de microalgas é de fundamental importância para a digestão anaeróbia. Algas com alto teor de carboidrato e proteínas são, teoricamente, substratos com menor rendimento do que aqueles com maior teor de lipídios. Isso em função da maior quantidade de carbono e hidrogênio, que podem ser transformados em metano, nos lipídios e menor quantidade de oxigênio, nitrogênio e enxofre quando comparado com carboidratos e proteínas (Bohutskyi et al, 2014).

A presença de lipídios nos resíduos reflete a dificuldade de extração em função das paredes celulares das espécies estudadas. *Nannochloropsis* sp. possui uma camada espessa com várias camadas de polissacarídeos e a presença de biopolímero recalcitrante conhecido como algaenana. *C. muelleri* é uma espécie de diatomácea marinha amplamente utilizada em cultivos de marisco em função do seu alto teor de lipídios e ácidos graxos (Reis Batista et al, 2012). A característica principal das diatomáceas é a presença de parede celular formada por sílica (frústula). Pela ausência e pré-tratamento e parede celular espessa, NB apresentou teor de lipídio menor que os resíduos.

Tabela 1. Caracterização das amostras

	NB	RTN	RENH	RTCM
Sólidos totais (ST)	33,92 % BF	95,57%	99,36%	83,62% ± 0,33
Sólidos voláteis (SV)	32,05 % ST	24,06%	40,26%	30,13% ±1,58
Cinzas	67,95 % ST	75,94%	59,64%	69,86% ±1,58
SV/ST	94	25	40	36
Carbono (%)	20,99 ± 1,55	7,70 ± 0,53	13,60	17,05 ± 0,53
Nitrogênio (%)	2,15 ± 0,30	0,98 ± 0,18	2,07	2,1 ± 0,31
C/N	9,77	7,82	6,58	8,11
DQOt (gO ₂ kgST ⁻¹)	212,09 ± 3,16	197,34 ± 10,16	326,93 ± 40,76	319,56 ± 22,12
DQOs(gO ₂ kgST ⁻¹)	16,46 ± 2,21	154,59 ± 3,57	70,67 ± 7,37	72,80 ± 24,91
Proteína (% ST)	13, 43	6,13	13,45	13,12
Lipídios (% ST)	2,73 ± 0,46	4,8 ± 0,8	5,3 ±1,83	14,6
Carboidratos (%ST)	15,98	13,13	21,60	2,41
pH	9	9,5	10	7

Fonte: próprios autores

BF: biomassa fresca

n.d.: não determinado

As amostras apresentaram um valor baixo para SV e carbono quando comparadas com biomassa microalgal e resíduos descritos na literatura. Isso significa que há menor quantidade de matéria a ser digerida, já que a maior parte é composta por sólidos fixos.

O valor da relação C/N relatada para microalgas é em torno de 7 (ter Veld, 2012). Os resíduos da extração de lipídios do presente trabalho apresentam relação C/N próxima a esse valor. Comparada à biomassa sem extração, os resíduos de *Nannochloropsis* sp. apresentaram menor C/N e teor de carbono em função da extração de parte de seus lipídios. Diferente do verificado em outra pesquisa utilizando *Scenedesmus* sp. na qual os valores de C/N foram 5,9 sem extração, 7,2 para resíduo de extração de aminoácidos e 6,1 para resíduo de extração de lipídio (Ramos-Suarez e Carreras, 2014). Contudo, os autores explicam que a biomassa sem extração teve menor relação C/N em função do alto conteúdo de nitrogênio (6,8%). Já o resíduo da extração de aminoácidos, em função da remoção de parte de nitrogênio constituinte dos aminoácidos, teve a maior relação C/N (Ramos-Suarez e Carreras, 2014).

Quando a relação C/N é menor que 20 há um desequilíbrio entre os teores de carbono e nitrogênios requeridos pela microflora anaeróbia (Speece et al, 1996 apud Sialve et al, 2009). Os valores da relação C/N apresentados pelas amostras de microalgas do presente trabalho estão abaixo de 20. Uma alternativa para melhorar a relação C/N de microalgas é a co-digestão com rejeitos de lodo ativado, sólidos removidos do processo de lodo ativado para prevenir o acúmulo no sistema. Pesquisadores utilizando essa possibilidade verificaram que a co-digestão de *Chlorella* sp. com esses rejeitos aumentou o rendimento de biogás em 73-79%, redução nos sólidos voláteis dos rejeitos (Wang et al, 2013). Outra opção é a co-digestão com o glicerol residual do biodiesel, já que esse é produzido em grande escala como subproduto da transesterificação de óleos e gorduras e sem muitas aplicações devido a presença de impurezas (Machado, 2012).

As razões da DQO solúvel e DQO total das biomassas estudadas estão representadas na Figura 1. O resíduo do processo de transesterificação de *Nannochloropsis* sp. (RTN) apresentou DQOs 10 vezes maior que a biomassa bruta. Semelhante resultado foi verificado com a espécie *Scenedesmus* sp. submetida a 170 °C e 800 kPa durante 30 minutos (Keymer et al, 2013). O processo de hidrólise térmica sob altas pressões aumenta a solubilidade dos compostos gerando um aumento da DQO solúvel (Wilson e Novak, 2009 apud Keymer et al, 2013).

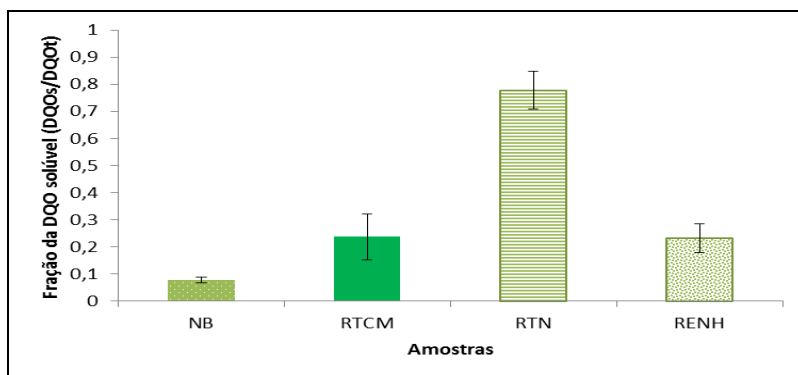


Figura 1. Fração da DQO solúvel da biomassa bruta e com extração de lipídios. Fonte: Própria autora.

O resíduo de *C. muellerii* (RTCM) apresentou menor DQOs comparado ao resíduo de *Nannochloropsis* sp. submetido ao mesmo tratamento (RTN), em função da diferença entre essas espécies principalmente a constituição da parede celular da primeira ser de sílica não de polissacarídeos.

A extração com hexano aumentou em aproximadamente 3 vezes a DQOs em comparação com a biomassa bruta de *Nannochloropsis* sp. Isso se deve ao rompimento da parede celular resultante do pré-tratamento.

O pH das amostras de *Nannochloropsis* sp. estava muito alcalino, enquanto de *C. muellerii* neutro. O pH alcalino de NB pode ser em decorrência da lavagem ineficaz para retirada do NaOH previamente adicionado para floculação. A presença de sódio pode interferir negativamente na digestão anaeróbia. A lavagem da biomassa com água destilada aumenta em até 71,5 % o rendimento de metano (Santos et al, 2014).

Em análises do ciclo de vida das microalgas é destacado que a separação das microalgas do meio de cultivo é o um ponto importante em termos de consumo de energia. A utilização de NaOH como floculante, entretanto, pode reduzir o rendimento de CH_4 . Pesquisadores verificaram que *Dunaliella tertiolecta* previamente floculada com NaOH apresentou rendimento de metano significativamente menor que *Clorella vulgaris* floculada com quitosana (Lakaniemi et al, 2011).

Potencial teórico de metano

O potencial teórico de metano estimado para a biomassa bruta, os resíduos de extração com hexano e do processo de transesterificação de *Nannochloropsis* sp. e o resíduo de *C. muellerii* foi de 0.208; 0.257; 0.155 e 0.269 $\text{L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$, respectivamente. Esses valores teóricos são próximos à média (0.257 $\text{L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$) de metano gerado experimentalmente em pesquisas nas quais foram utilizadas microalgas que passaram por algum pré-tratamento ou resíduo após extração de lipídios.

Com base na composição elementar de diferentes espécies de microalgas descritas na literatura, pesquisadores estimaram o potencial teórico de metano para resíduos de *Nannochloropsis* sp. após extração de lipídios chegando a 0.340 L gSV^{-1} (Ward et al, 2014). Entretanto, o tipo de extração não foi especificado e o teor de carbono e nitrogênio era 7 vezes maior que o apresentado no resíduo de *Nannochloropsis* sp do presente trabalho. Assim, essa diferença se deve a menor quantidade de matéria orgânica nas nossas amostras.

Tendo em vista que o rendimento teórico é sempre maior que o experimental e estimando uma eficiência de 60% os valores de metano seriam: 0.125; 0.154; 0.093; e 0.161 $\text{L CH}_4 \text{ gSV}^{-1}$ para NB, RENH, RTN e RTCM, respectivamente. Considerando que o conteúdo energético do biogás é determinado pela quantidade de metano presente e que esse possui poder calorífico de 39,3 MJ m^{-3} estimou-se o máximo de energia obtida com o potencial teórico de metano das biomassas de microalgas sem e com extração de lipídios (KLASS, 1998 apud EHIMEN et al, 2009). Os valores estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial teórico de metano e poder calorífico da biomassa de microalgas estudadas

	NB	RENH	RTN	RTCM
PTM (L CH ₄ g SV ⁻¹)	0,208	0,257	0,155	0,269
Poder calorífico (MJ kg ⁻¹ ST)	2,62	4,08	1,46	3,19

Fonte: própria autora

O poder calorífico da biomassa da microalga *Ettlia* sp. após extração dos lipídios foi determinada experimentalmente por meio de calorímetro. O valor encontrado foi de 20,67 MJ kg⁻¹ ST (Suresh et al, 2013). Portanto, muito maior do que os valores estimados no presente trabalho. Contudo, a biomassa analisada no calorímetro foi integral com 93% de sólidos voláteis. Por meio da composição elementar, outros pesquisadores estimaram o poder calorífico de resíduos da biomassa de *Chlorella* sp. submetida à extração de lipídios utilizando diferentes solventes e processos (butanol, clorofórmio: metanol, transesterificação *in situ* com ácido sulfúrico). Os resultados são próximos ao encontrados experimentalmente para os resíduos de *Ettlia* sp., entre 21,76 – 22,36 MJ kg⁻¹ (Ehimen et al, 2009). É necessário, pois, analisar a diferença na composição elementar das amostras estudadas. As do presente trabalho possuem teores de carbono entre 7,7 – 21% enquanto as pesquisas citadas entre 46,6 - 49%.

Conclusões

As amostras da biomassa de microalgas da espécie *Nannochloropsis* sp. antes e após extração de lipídios, e dos resíduos de *Nannochloropsis* sp e *Chaetoceros muelleri* após processo de transesterificação apresentaram baixos valores de sólidos voláteis e da relação C/N. Além disso, as amostras de *Nannochloropsis* sp apresentaram pH alcalino. Desta forma, as amostras estudadas apresentam características que não são as ideais para utilização como substrato para digestão anaeróbia.

O potencial teórico de metano estimado para a biomassa bruta, os resíduos de extração com hexano e do processo de transesterificação de *Nannochloropsis* sp. e o resíduo de *C. muellerii* foi de 0.208; 0.257; 0.155 e 0.269 L CH₄ gSV⁻¹, respectivamente. São valores que estão dentro da faixa média dos dados apresentados na literatura.

Apesar da crescente literatura sobre o tema, a digestão anaeróbia de microalgas, principalmente aquelas cujo lipídio foi extraído, ainda possui caráter exploratório. Desta forma, as informações geradas nas pesquisas, mesmo aquelas que não estejam em consonância com a otimista previsão a respeito do futuro das microalgas e os biocombustíveis, são importantes para a construção do conhecimento.

Em função da relação de C/N fora da faixa adequada para digestão anaeróbica, deve haver co-digestão das microalgas, tanto sem extração quanto os resíduos, com substratos ricos em carbono.

Agradecimentos: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - edital MCT/CNPq/FNDCT 03/2010. Ao Prof. Dr. Roberto Derner do Laboratório de Cultivo de Microalgas da Universidade Federal de Santa Catarina.

Referências bibliográficas

- ALZATE, M. E et al (2014) Biochemical methane potential of microalgae biomass after lipid extraction. Chemical Engineering Journal, (243), 405–410.
- APHA. (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22ª ed., Hardback: American Public Health Association.
- BENEMANN, J. WOERTZ, I. e LUNDQUIST, T. (2012) Life cycle assessment for microalgae oil production. Disruptive Science and Technology. 1, (2), 68-78.
- BORGES, Fernanda Cabral. Proposta de um modelo conceitual de biorrefinaria com estrutura descentralizada. 2010. 121 f. Dissertação de Mestrado – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- BOHUTSKYI, P. et al. (2014) The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. *Bioresource Technology*, (155), 366–372.

- BRYANT, H.L., et al. (2012) The value of post-extracted algae residue, *Algal Res.* n.1, p. 185–193.
- EHIMEN, E. A. et al. (2009) Energy recovery from lipid extracted, transesterified and glycerol co-digested microalgae biomass. *Global Change Biology Bioenergy*, n.1, p. 371–381.
- EHIMEN, E. A. et al. (2011) Anaerobic digestion of microalgae residues resulting from the biodiesel production process. *Applied Energy*. n. 88, p. 3454–3463.
- GAO et al. (2012) Investigation of utilization of the algal biomass residue after oil extraction to lower the total production cost of biodiesel. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 114, n.3, p.330–333.
- KEYMER, P. et al. (2013) High pressure thermal hydrolysis as pre-treatment to increase the methane yield during anaerobic digestion of microalgae. *Bioresource Technology*, 131, p. 128–133.
- KINNUNEN, H.V.; KOSKINEN, P.E.P. RINTALA, J. (2014) Mesophilic and thermophilic anaerobic laboratory-scale digestion of Nannochloropsis microalga residues. *Bioresource Technology*, 155, 314–322.
- LAKANIEMI, A. M. et al. (2011) Biogenic hydrogen and methane production from *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella tertiolecta* biomass. *Biotechnol. Biofuels*, 4, (34), p. 1–12.
- LAM, M. K. et al. (2014) Utilizing lipid-extracted microalgae biomass residues for maltodextrin production. *Chemical Engineering Journal*, (235), p. 224–230.
- LESTEUR, M. et al. (2010) Alternative methods for determining anaerobic biodegradability: A review. *Process Biochemistry*. 45, (4), 431–440.
- LODGE-IVEY, S. L., TRACEY, L. N., SALAZAR, A. (2014). Ruminant Nutrition Symposium: The utility of lipid extracted algae as a protein source in forage or starch-based ruminant diets. *J Anim Sci.* 92 (4), 1331–42.
- MACHADO, FRANCISCA LÍVIA DE OLIVIERA. Co-digestão anaeróbia de microalgas e de glicerol residual do biodiesel. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Fortaleza, 2012, 108 p.
- PARK, J. et al. (2012) Anaerobic digestibility of algal bioethanol residue. *Bioresource Technology*, 113, 78–82.
- PARK, Stephen & LI, Yebo. (2012) Evaluation of methane production and macronutrient degradation in the anaerobic co-digestion of algae biomass residue and lipid waste. *Bioresource Technology*. 111, 42–48.
- PRAJAPATI et al. (2014) Comparative evaluation of biomass production and bioenergy generation potential of *Chlorella* spp. Through anaerobic digestion. *Applied energy*, 114, 790–797.
- RAMOS-SUÁREZ, J. L.; CARRERAS, N. (2014) Use of microalgae residues for biogas production. *Chemical Engineering Journal* 242, 86–95.
- REIS BATISTA, I. G. et al. Culturing *Chaetoceros muelleri* using simplified mediums-effects on production and biochemical quality. In: AQUA 2012 European Aquaculture Society and World Aquaculture Society joint meeting, 1-5 September 2012, Prague, Czech Republic.
- SANTOS, N. O. et al. (2014) Methane production from marine microalgae *Isochrysis galbana*. *Bioresource technology* 157, 60–67.
- SIALVE, B; BERNET, N; BERNARD, O. (2009) Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, (27), 409–416.
- SURESH, A. et al. (2013) Improved volatile fatty acid and biomethane production from lipid removed microalgal residue (LRμAR) through pretreatment. *Bioresource Technology*, 149, 590–594.
- ter VELD, F., (2012) Beyond the Fossil Fuel Era: On the Feasibility of Sustainable Electricity Generation Using Biogas from Microalgae. *Energy & Fuels*, 26, (6), p. 3882–3890.
- WANG et al. (2013) Microalgal biomethane production integrated with an existing biogas plant: A case study in Sweden. *Applied energy*. No prelo.
- WARD, A. J. et al. (2014) Anaerobic digestion of algae biomass: a review. Anaerobic digestion of algae biomass: A review, *Algal Res.* No prelo.
- YANG et al. (2011) Hydrogen and methane production from lipid-extracted microalgal biomass residues. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36, 3465–3470.
- ZHENG et al. (2012) Lipid production of *Chlorella vulgaris* from lipid-extracted microalgal biomass residues through two-step enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology* 117, 1–6.
- ZHAO, B., et al., Efficient anaerobic digestion of whole microalgae and lipid-extracted microalgae residues for methane energy production, *Bioresource Technology*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.079>, 2014.
- ZHU, Liandong. (2014) The combined production of ethanol and biogas from microalgal residuals to sustain microalgal biodiesel: a theoretical evaluation. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 8, 7–15.

DISEÑO DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.

DESIGNING AN ELECTROLYTIC CELL FOR HYDROGEN PRODUCTION

Carolina Blas Pozos^{1*}
Daniel Pérez Medina¹
Juan Manuel Santos Cruz¹
Maria Luisa Lozano Camargo^{1,2a}
Leonardo Herrera Zuñiga^{1,2b}

Abstract

Currently the power generation is a big problem, due to the exploitation of natural resources; over the past decades researchers have conducted research to find viable alternatives by low cost to it. In 1959 the British engineer Francis Bacon Thomas developed a stationary fuel cell with an efficiency of 5 kilowatts. In the same year, Harry Irving and his team built the first prototype tractor moved by a cell of 15 kilowatts for Allis-Chalmers Company, this tractor was exhibited on the Technology Fair of the United States (Veziroglu, 1986; Bockris, 1975; Cox y col. 1973; Mentus, 2004; Yeager, 1984; Paliteiro y col. 1988). As mentioned earlier this project is designed as a device to function as a hydrogen fuel cell coupled and auxiliary in a consumption of gasoline and oil internal combustion engines, reducing fuel consumption by up to 35%. We have designed a first prototype by hydrogen fuel cell generator (HHO) that can work by electrolysis water. The HHO built a mixture gas of hydrogen and oxygen, the producer of this mix can intend and increase the efficiency of internal combustion engines. The data that we show in this paper display that it is possible. In the literature not found appropriate results for our prototype that allow the fuel-saving ratio, for this to be profitable. Hence the importance for deployment correctly ratio to be successful in an oil internal combustion engines.

Key Words: Electrolysis, internal combustion engine, fuel cell, HHO, electrolyte.

¹ Ingeniería Ambiental, Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México. Barrio de Tecamachalco s/n Estado de México, los Reyes la Paz C.P. 56400.

² Departamento de Química, Área de Electroquímica y Área de Bioquímica^b, Av. San Rafael Atlixco 186, Iztapalapa, Vicentina, 09340 Ciudad de México, Distrito Federal.

* *Autor correspondiente:* Ingeniería Ambiental Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México Calle Olmecas #19 Colonia Ancón los Reyes la Paz, Estado de México, Código Postal. 56410 Email: darknigh@live.com. Tel. 0445535342825

Resumen

Actualmente existe una gran problemática por la generación de energía, debido a la explotación de los recursos naturales; durante las últimas décadas se han realizado diversas investigaciones para encontrar alternativas viables, de bajo costos para la generación de energía. En 1959 el ingeniero británico Francis Bacon, Thomas desarrolló un rendimiento de combustible para una celda estacionaria de 5 kilovatios. En el mismo año que Harry Irving y su equipo construyeron el primer tractor prototipo fue movido por una célula de 15 kilovatios para la empresa Allis - Chalmers que exhibió en la Feria de Tecnología del Estado en los Estados Unidos (Veziroglu, 1986; Bockris, 1975; Cox y col.1973; Mentus, 2004; Yeager, 1984; Paliteiro y col.1988). Como se mencionó anteriormente este proyecto tiene como objetivo diseñar un dispositivo que funciona como célula de combustible de hidrógeno, y servir el consumo auxiliar de los vehículos de motor a base de gasolina y diésel, actuando conjuntamente la energía y reducir el consumo de combustible hasta en un 35 %. Hay un primer prototipo de hidrógeno generador de célula de combustible que funciona por electrólisis del agua. HHO es una mezcla de hidrógeno y gas oxígeno producido por la se pretende para aumentar eficacia de motores de combustión interna cuando se alimenta (por la toma de aire del vehículo). Los datos con los que contamos indican esto es posible. En la literatura consultada no se encuentran estudios que nos sirvan de parámetro en la relación combustible – ahorro, para que esto sea rentable. De ahí la importancia para implementación correcta en un vehículo automotor para poderlo medir.

Palabras claves: electrolisis, motor de combustión interna, HHO, electrolito, pila de combustible.

Introducción

Las nuevas tecnologías, así mismo con el paso de los años van cambiando su estructura y su manera de acoplarse al medio. El HHO generado se introduce al motor por la admisión aprovechando la aspiración o vacío que el motor produce, se combina con la gasolina, gasóleo o GPL dependiendo del tipo motor; en las cámaras de combustión de cada cilindro, se quema conjuntamente con el combustible utilizado y el aire aspirado por el motor. Esta mezcla es más eficiente que la combustión del combustible fósil primitivo, debido a esta eficacia se obtiene un rendimiento de motor elevado, una fuerte disminución de las emisiones contaminantes. Con el proceso anterior puede deducirse que se produce un ahorro de combustible elevado; debido al rendimiento obtenido. El generador HHO sólo produce (gas a demanda), no acumula este gas en depósitos a alta presión, consiguiendo niveles de seguridad. El generador funciona con cualquier sistema de inyección electrónica; así como con sistemas de carburación y aprovecha los sistemas de seguridad de la inyección; como la desconexión automática si no se produce el arranque.

Definición del problema

Los hidrocarburos son la fuente energética más usada en el planeta, pero por las consecuencias que está generando el uso de estos, la gasolina sólo llega a una efectividad del 25%, esto quiere decir que sólo este porcentaje es utilizado por el motor para lograr el movimiento del auto, el otro 75% es expulsado en forma de gases a la atmósfera, lo que se logra con el hidrogeno, es que la efectividad aumenta aproximadamente al 95% gracias a que es tres veces más explosivo que la gasolina, así que solo el 5% llega a la atmósfera disminuyendo el impacto ambiental que genera la contaminación de los gases expulsados por la combustión de la gasolina y así también ayudando a el aprovechamiento y la economía ya que la gasolina aumenta constantemente su precio.

Justificación

Este proyecto de investigación, tiene como finalidad encontrar una mejor eficiencia en el rendimiento energético de una celda de hidrógeno, permitiendo así disminuir el uso de gasolina en un motor de combustión interna. Además de disminuir la contaminación con el uso de hidrógeno como combustible alternativo, se logrará reducir los costos actuales que la sociedad genera al desplazarse en un vehículo auto motor.

El hidrógeno resulta ser combustible seguro y con muchas ventajas entre las cuales están las siguientes:

- No produce contaminación, ni consume recursos naturales, no hay productos secundarios ni tóxicos.
- El sistemas de hidrógeno es más seguro que el combustible que está siendo remplazado además de dispersarse rápidamente en la atmosfera si se fuga el hidrogeno.

Objetivo

Generar hidrógeno mediante una reacción química, empujando una celda para almacenar el gas que se utilizará en la disminución del uso de combustibles fósiles.

Hipótesis

Los vehículos automotores debido a la cantidad de éstos y en concreto al transporte público, ayudaremos a minimizar el problema de contaminación de la zona oriente. Mediante una electrólisis generadora de HHO, logra disminuir la emisión de contaminantes contribuyendo al ahorro del gasto público. La zona oriente del estado de México es una zona de clase media la cual su principal medio de transporte es el proporcionado por camiones, combis, microbuses, y demás vehículos del servicio público, por lo que en horas pico la cantidad de vehículos sobrepasa la capacidad de las avenidas para circular, ocasionando que estos avancen de forma lenta aumentando el consumo de combustibles fósiles y elevando la cantidad de contaminantes.

Metodología

En el caso de la celda de hidrógeno, estos químicos se renuevan constantemente evitando la creación de desechos compuesta por un electrolito cuyo objetivo es separar los dos componentes (hidrógeno y oxígeno en este caso) y los electrodos o catalizadores donde ocurren las reacciones químicas generadoras de electricidad.

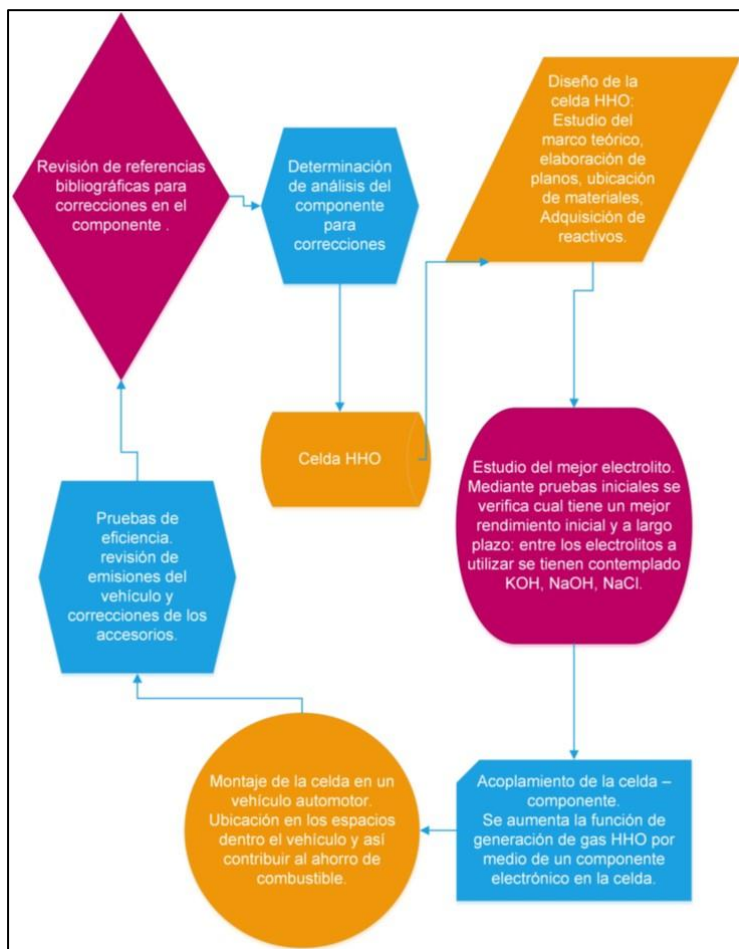


Figura 1: Metodología para la elaboración de una celda de HHO e implementación de los electrolitos en un vehículo automotor
Algunas ventajas

- ✓ No tiene emisiones contaminantes.
- ✓ No emite sonidos y así también evita contaminación acústica.
- ✓ No hay vibraciones en el equipo al usar esta tecnología.
- ✓ Gran eficiencia.

En el caso de la celda de hidrógeno, estos químicos se renuevan constantemente evitando la creación de desechos compuesta por un electrolito cuyo objetivo es separar los dos componentes (hidrógeno y oxígeno en este caso) y los electrodos o catalizadores donde ocurren las reacciones químicas generadoras de electricidad.

Algunas ventajas

- ✓ No tiene emisiones contaminantes.
- ✓ No emite sonidos y así también evita contaminación acústica.
- ✓ No hay vibraciones en el equipo al usar esta tecnología.
- ✓ Gran eficiencia.

Resultados y Discusiones

En la figura 2, se muestra la instalación que se realizó en un vehículo para introducir el hidrogeno en la entrada de admisión del aire aprovechando la respiración que el motor produce, y se combina con la gasolina que se quema conjuntamente con el combustible utilizado.



Figura 2. La mezcla es más eficiente ya que permite tener un mejor rendimiento en el motor y una disminución de las emisiones contaminantes.

En la Figura 3. Se hacen las primeras pruebas de producción de hidrógeno, para medir los amperios que la celda está consumiendo y el rendimiento del carro.



Figura 3. Los amperios óptimos que alimenta la celda, dependerá del motor.

En la figura 4, se muestra el grafico del rendimiento y producción de HHO durante 35 horas de funcionamiento de la celda. Estos resultados son mostrados con el funcionamiento de la celda electrolítica mediante una fuente de alimentación de corriente directa que no corresponde al sistema eléctrico del vehículo, se generaron durante 35 horas una cantidad aproximada de 284 litros con una media de 139.4 mililitros.



Figura 4. Rendimiento de la celda en un periodo de 40 horas.

Una vez establecidas las condiciones iniciales del funcionamiento y rendimiento de la celda, se realizaron estudios de diferentes configuraciones de como ensamblar la celda generadora de HHO, considerando el consumo de amperaje de la demanda, y la producción de HHO llegando a una configuración que genera una cantidad constante de HHO y un consumo de amperaje estable, esta configuración se ha probado únicamente con una fuente de alimentación de corriente directa externa. Posteriormente dicha configuración se conectara al sistema eléctrico del motor del vehículo para monitorear la producción de HHO y si estos datos de consumo de intensidad de corriente cambian o son iguales a los registrados en la configuración primaria.

Conclusión

Con base a los resultados obtenidos, la relación de la producción de hidrógeno está en función del tiempo que trabaja la máquina junto con la celda, entre más horas de trabajo la producción de hidrógeno es mayor, estos resultados se han obtenido con la celda conectada a una fuente de alimentación de corriente continua a 12V, la meta es instalar este dispositivo en un vehículo y realizar los estudios correspondientes en cuanto su rendimiento, operación y durabilidad del componente.

La celda de combustible esta en experimentación con otras mezclas de fluidos con agua y otros elementos de reacción para dar mayor eficiencia al proceso electroquímico en la celda, dando como resultado mayor producción de hidrógeno. En lo que respecta a la economía y medio ambiente, ambos beneficiaran directamente al usuario y población en general, gracias a su utilización.

Referencias bibliográficas

- C. Paliteiro, A. Hamnett and J. B Goodenough, J. Electroanal. Chem. 239, 273 (1988).
- E. Yeager, Electrochim. Acta, 29, 1527 (1984).
- J. Bockris, Energy. The Solar Hydrogen Alternative, Wiley, New York. 1975.
- K. Cox and K. Williamson Jr, Hydrogen: itstechology an implications, vol. I, Hydrogen production technology, CRC, Boca Raton, FL. 1973.
- S.V. Mentus, Electrochim. Acta 50, 27 (2004).
- T.N. Veziroglu, Int. J. Hydrogen Energy 11, 1. 1986

ESTADO DEL ARTE DE LOS PRE-TRATAMIENTOS DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

STATE OF THE ART OF THE PRE-TREATMENTS OF LIGNOCELLULOSIC WASTES FOR BIOETHANOL PRODUCTION

Priscila Arenas Cárdenas ¹

Alberto López-López ¹

Gabriela Moeller Chávez ²

Elizabeth León-Becerril ^{1*}

Abstract

At the present time, energy production is one of the principal targets for the development of a society; the dependence on fossil fuels provokes the necessity to harness renewable energy sources to ensure energy supply required in the coming years and to increasing both environmental and economic benefits. One option is the use of fuels such as bioethanol, which is produced from the fermentation of carbohydrates present in different types of biomass, such as lignocellulosic wastes. These residues have carbohydrate content within a strong reticular network that needs to be modified, in order to obtain high yields in the production of bioethanol. To this aim it have been have developed a wide range of pre-treatments that can be classified whether physical, physico-chemical or biological, that act by different mechanisms of action but they agree on the modification of lignin and hemicellulose structures to have greater access to carbohydrates present in the cellulose. The technological development in the pre-treatment is recent and despite the advantages and high yield that have been obtained at laboratory scale, the continuous optimization of pre-treatment for the production of bioethanol from lignocellulosic materials is emphasized to do able the production of biethanol at industrial scale. The objective of this manuscript is to establish the state of the art about the pre-treatments of lignocellulosic wastes for bioethanol production.

Key words: Biofuels, Enzymatic Hydrolysis, Lignocellulosic wastes.

¹ Unidad de Tecnología Ambiental, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. (CIATEJ)

² Universidad Politécnica del Estado de Morelos

* Unidad de Tecnología Ambiental, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. (CIATEJ). Av. Normalistas 800, Colinas de la Normal, Guadalajara, Jalisco. 44270, México. Email: eleon@ciatej.mx

Resumen

En la actualidad, uno de los principales objetivos para el desarrollo de la sociedad es la producción de energía; la dependencia a los combustibles fósiles provoca la necesidad de aprovechar fuentes de energía renovable que aseguren el abastecimiento energético requerido en los próximos años y que a la vez representen mayores beneficios tanto ambientales como económicos. Una opción es la utilización de combustibles como el bioetanol, el cual se produce a partir de la fermentación de carbohidratos presentes en distintos tipos de biomasa, como los residuos lignocelulósicos. Dichos residuos tienen altos contenidos de carbohidratos dentro de una fuerte red reticular la cual se necesita modificar para tener altos rendimientos en la producción de bioetanol. Para dicho objetivo, se han desarrollado una amplia variedad de pre-tratamientos que se pueden clasificar en físicos, físico-químicos o biológicos, que actúan mediante distintos mecanismos de acción coincidiendo en la modificación de las estructuras lignina y hemicelulosa para tener mayor acceso a los carbohidratos presentes en la celulosa. El desarrollo tecnológico en el pre-tratamiento es reciente y a pesar de las ventajas y los buenos rendimientos que se han obtenido a escala laboratorio, se hace énfasis en la continua optimización de los pre-tratamientos para que la producción de bioetanol a partir de materiales sea viable a escala industrial. El objetivo de este manuscrito es establecer el estado del arte acerca de los pre-tratamientos de residuos lignocelulósicos para la producción de bioetanol.

Palabras clave: Biocombustibles, Hidrólisis enzimática, Residuos lignocelulósicos.

Introducción

El crecimiento de la población y el aumento de actividades industriales generan un incremento en la demanda de energía; al respecto, los combustibles fósiles, como el petróleo, se han convertido en la principal fuente energética para satisfacer dicha demanda (Sun y Chen, 2012). Esta situación genera dos situaciones, por una parte el constante aumento en el uso y demanda de combustibles afecta a los ecosistemas por la generación de gases efecto invernadero que se asocian al cambio climático y por otra parte se ponen en riesgo las reservas de petróleo (Balat, 2011), el uso inadecuado y disminución en la disponibilidad de este combustible fósil podría generar consecuencias severas (Sun y Chen, 2002). La búsqueda y desarrollo de fuentes de energía alternativas que puedan reemplazar el uso del petróleo y sus derivados (Kumar, 2009) y que satisfagan las necesidades que el ser humano necesita, se convierte en un punto clave en la investigación científica y tecnológica, particularmente en el área de la química y biotecnología (Zhou *et al.*, 2013; Balat, 2011).

El uso de biocombustibles representa una alternativa viable ya que contribuye a la mitigación de las emisiones de gases efecto invernadero, siendo una fuente de energía limpia, además de que propicia el desarrollo sustentable de los países subdesarrollados; por su alta disponibilidad de superficie para agricultura, condiciones climáticas favorables y costos de producción justos (Balat, 2011). Las recientes investigaciones para la producción eficiente y rentable de bioetanol, como biocombustible, están dirigidas a la fermentación de distintos tipos de residuos o biomasa lignocelulósica (Sun y Chen, 2002; Vancova *et al.*, 2012), considerada como materia prima sostenible, siendo una fuente renovable de energía debido a que sus ciclos de obtención son muy cortos y de fácil acceso (Kumar, 2009). Además, tiene impactos positivos en el ambiente ya que no se libera dióxido de carbono en su combustión, contienen bajo contenido de azufre, además tienen un potencial uso ante la situación de continuo aumento de precios y disminución de los recursos fósiles (Balat, 2011). En general, los materiales lignocelulósicos se consideran residuos de agricultura (bagazo de caña, rastrojo de maíz, paja de trigo, de arroz y de cebada, bagazo de sorgo dulce, huesos de aceituna y la pulpa), madera dura (álamo), madera blandas (pino), residuos de celulosa (papel periódico, residuos de papel de oficina y lodos de papel reciclado), biomasa herbácea (heno de alfalfa, pasto, alpiste, y hierba) y residuos sólidos municipales (Cardona *et al.*, 2010). El uso de dichos residuos es viable por su alto contenido de polisacáridos (60-75%) aprovechables como azúcares fermentables (Ludwing *et al.*, 2013). Actualmente los residuos lignocelulósicos no son utilizados de manera eficiente a pesar su fácil acceso y de las grandes cantidades generadas para su aprovechamiento (Vancova *et al.*, 2012).

Características de los materiales lignocelulósicos

La biomasa lignocelulósica se caracteriza por una compleja estructura interior ya que la pared celular de la planta está formada por lignina, celulosa, hemicelulosa; ésta última sirve como conector entre la lignina y las fibras

cristalinas de celulosa, proporcionando a toda la red lignina-hemicelulosa-celulosa mayor rigidez (García, 2012). Este conjunto estructural forma una barrera recalcitrante anti-parásitos y anti-patógenos, así como resistente a la hidrólisis (Vancova *et al.*, 2012), esto implica que la conversión de materiales lignocelulósicos en bioetanol sea más complicado que la conversión de maíz cuyos azúcares son más abundantes y más accesibles. La celulosa y la hemicelulosa forman parte de más de dos tercios de la pared celular, son polisacáridos que pueden ser hidrolizados en azúcares para después ser fermentados a bioetanol, en cambio, la lignina no puede ser utilizada para dicho objetivo (Balat, 2011).

Lignina

Es uno de los principales compuestos orgánicos en la tierra, la propiedad física más importante de esta macromolécula orgánica es su rigidez, que además de otorgar fuerza al tejido vegetal también previene del colapso de los elementos conductores de agua (Pereira, 2003). Los grupos hidroxilo y polares que existen en la estructura de la lignina se relacionan mediante enlaces hidrogeno intra e intermoleculares, haciendo a la lignina intrínseca insoluble a cualquier solvente (Chen, 2011).

Hemicelulosa

Representa un tipo de heteropolisacáridos con complejas estructuras de monosacáridos como glucosa, xilosa, manosa, galactosa, arabinosa, fructosa, ácido glucurónico, ácido galacturónico y otros (Ren y Sun, 2010). Su función es mantener la flexibilidad en la pared celular evitando que las fibras de celulosa se adhieran entre sí y ayuda a la formación de una red reticular con los componentes de la pared celular (Viikari *et al.*, 2012). Su estructura es generalmente redondeada con ramificaciones en los extremos así como cadenas laterales que se unen a la cadena principal por enlaces de hidrógeno facilitando la vinculación de igual manera mediante enlaces puente de hidrógeno con celulosa, enlaces covalentes con lignina y enlaces éster con unidades acetil y ácidos hidroxicinámicos (Pereira, 2003).

Celulosa

Es el polímero más abundante disponible en el mundo con un estimado de producción natural anual de 1.5×10^{12} toneladas y se considera como una inagotable fuente de materia prima para la obtención de energía (Lu y Ralph, 2010). Es un homopolímero lineal compuesto por unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces β -1,4-glicosídico, estos enlaces permiten una asociación intermolecular fuerte con enlaces puente de hidrógeno e interacciones Van der Waals entre las fibras de celulosa dando como resultado un material cristalino 100 veces más difícil de hidrolizar que el almidón (Hayes, 2009; Vancova, 2012). Está presente en forma de microfibras de un largo indefinido y de variantes grados de cristalinidad, su organización puede formarse en zonas muy ordenadas (cristalinas) o menos ordenadas (amorfas) (Chen, 2011). En la planta produce alta resistencia a la tracción, insolubilidad en la mayoría de los solventes (Lu y Ralph, 2010), ya que es insoluble en agua, soluciones ácido y alcalino diluidas a temperatura ambiente (Chen, 2011) y resistencia a la hidrólisis química y biológica. La biomasa lignocelulósica es considerada como recalcitrante por su compleja estructura y mecanismos químicos para resistir los ataques en sus azúcares estructurales por parte de microorganismos y animales. Resulta un material compacto de bajo valor alimenticio por su baja digestibilidad previniendo la penetración de enzimas en las paredes celulares de la planta, así como la presencia de celulosa cristalina que restringe los procesos de hidrólisis; por lo que es necesario aplicar un pre-tratamiento al material (Pereira, 2003).

Pre-tratamientos

El pre-tratamiento tiene como objetivo modificar la estructura lignocelulósica despolimerizando a la lignina o hidrolizando a la hemicelulosa, lo cual mejora la digestibilidad de la biomasa a fin de tener mayor acceso a los azúcares presentes en la hemicelulosa y celulosa, para ser aprovechados en los procesos de hidrólisis y subsecuente fermentación de los azúcares para producir bioetanol (García, 2012).

El pre-tratamiento debe presentar los siguientes requerimientos: mejorar la hidrólisis enzimática, evitar la degradación o pérdida de carbohidratos; evitar la formación de productos inhibidores para la hidrólisis subsecuente y los procesos de fermentación; ser viables económicamente (Sun y Chen, 2002); preservar la fracción de pentosas en hemicelulosas (Mosier *et al.*, 2005); producir altos rendimientos en monosacáridos; generar celulosa altamente

hidrolizable para su rápida conversión con bajo uso de enzimas; fraccionar los componentes lignocelulósicos para un mayor rendimiento económico; tener bajo consumo de energía y regeneración de la misma, así como de químicos y enzimas; bajos costos de operación y de capital; ser aplicable a diferentes sustratos; requerir mínima reducción de tamaño de biomasa; utilizar reactores de tamaño razonable, costo moderado y funcionamiento simple (Pienkos y Zhang, 2009). Bajo este contexto, esta investigación bibliográfica tiene como objetivo establecer el estado actual de los pre-tratamientos de residuos lignocelulósicos a fin de tener mayor acceso a los azúcares presentes en la hemicelulosa y celulosa para el mejoramiento del proceso de hidrólisis y en consecuencia de la fermentación de los azúcares reductores durante la producción de bioetanol.

Tratamientos físicos

Trituración mecánica. Los materiales de desecho pueden ser triturados por una combinación de cortes y moliendas que reducen la cristalinidad de la celulosa. Se consideran las siguientes opciones: pulverización (m a cm), molienda gruesa (cm a mm), micronización intermedia (cm a 100 μm), molienda fina (<100 μm) y molienda ultrafina (<30 μm) cuyo objetivo es la obtención de una alta eficiencia en fraccionamiento manteniendo la integridad macromolecular de los productos (Bakarar *et al.*, 2013). El alto requerimiento de energía mecánica para la trituración de materiales hace de este proceso poco costeable.

Tratamientos fisicoquímicos

Pirolisis. Los materiales son tratados a temperaturas mayores a 300° C, la celulosa rápidamente se descompone y se producen productos gaseosos y carbón residual. Se puede agregar cloruro de zinc y carbonato de sodio como catalizador para que la descomposición de la celulosa pura pueda ocurrir a temperaturas más bajas (Sun y Chen, 2002).

Explosión de vapor. El material cortado es tratado con vapor saturado a altas presiones y luego la presión es reducida, lo que produce que los materiales se sometan a una descompresión explosiva lo cual provoca la evaporación de la humedad llevándose a cabo la desagregación de la matriz lignocelulósica (Carvalho *et al.*, 2008). Se combinan fuerzas mecánicas y efectos químicos debidos a la hidrólisis de los grupos acetil en la hemicelulosa, por lo que la remoción de esta última expone a las fibras de celulosa incrementando la accesibilidad enzimática (Alvira *et al.*, 2010). El proceso tiene algunas desventajas como la destrucción de una porción de la fracción de xilosa, ruptura incompleta de la matriz lignina-carbohidrato y generación de compuestos que podrían ser inhibidores a los microorganismos en los procesos consecuentes por lo que la biomasa pre-tratada debe ser lavada para remover dichos materiales inhibidores, reduciéndose el rendimiento de la sacarificación total por la remoción de los azúcares solubles (Sun y Chen, 2002).

Explosión de fibra de amonio (AFEX). Los materiales lignocelulósicos, especialmente aquellos con bajo contenido de lignina, son expuestos al líquido de amonio a altas temperaturas y presiones por un periodo de tiempo y después la presión se reduce; la dosificación de amonio es entre 1 y 2 kg de amonio/ kg de biomasa seca, temperatura de 90°C y un tiempo de residencia de 30 min (Pienkos y Zhang, 2009; Sun y Chen, 2002). El amonio es muy efectivo en la hinchazón de los materiales lignocelulósicos ya que tiene una alta selectividad por reaccionar con la lignina ante los carbohidratos (Binod *et al.*, 2010). Se modifica la estructura de los enlaces entre la lignina y hemicelulosa, produciendo una pre-hidrolización, reduciendo el contenido de lignina debido a que la despolimeriza y como resultado hay un hinchamiento en la estructura cristalina de la celulosa, por lo que se provee de un alto rendimiento en azúcares y de una fuente de nitrógeno para la subsecuente fermentación en la obtención de bioetanol (Hayes, 2009; Pienkos y Zhang, 2009). En condiciones óptimas se puede tener más de un 90% de conversión de celulosa y hemicelulosa en azúcares fermentables de los materiales lignocelulósicos (Alvira, 2010) (Binod *et al.*, 2010) no se producen compuestos inhibidores para los procesos biológicos, así que el lavado no es necesario (Pienkos y Zhang, 2009).

Explosión de CO₂. Se utiliza una explosión de fluido supercrítico de CO₂ (Kumar, 2009) que en solución acuosa forma ácido carbónico el cual incrementa la proporción de hidrólisis, las moléculas del dióxido pueden penetrar entre la porosidad del material (Chiaromonti *et al.*, 2012), mecanismo que es facilitado con la aplicación de alta presión, una vez que cesa la presión ocurre una modificación en la estructura formada por celulosa-hemicelulosa y consecuentemente el área de sustrato superficial accesible al ataque enzimático aumenta (Alvira *et al.*, 2010). El

hidrolizado resultante no necesita de neutralización debido a que el CO_2 se libera por descompresión después de pre-tratamiento (Pienkos y Zang, 2009). Los rendimientos son relativamente bajos comparados con la explosión de vapor o de amonio, resulta más económico que el pre-tratamiento AFEX y no genera compuestos inhibidores como en la explosión de vapor (Sun, 2002) aunque la principal desventaja se relaciona con los altos costos de operación (Chiaramonti *et al.*, 2012).

Hidrotermolisis. Es un tratamiento hidrotermal que no requiere de descompresión o el uso de algún catalizador o químico, la presión que se aplica es para mantener el agua en estado líquido aun a temperaturas elevadas (180-230°C) y con ello provocar alteraciones en el residuo lignocelulósico (Carvalho *et al.*, 2008; Alvira *et al.*, 2010). Los catalizadores que se forman en primera instancia son los iones de hidrógeno que producen la despolimerización de hemicelulosas después el ácido acético, actúa como catalizador y resulta una segunda fuente de iones de hidrógeno, mejorando las reacciones cinéticas (Carvalho *et al.*, 2008). Este pre-tratamiento solo se ha implementado a escala laboratorio pero ofrece un alto potencial de recuperación de xilosa de hemicelulosa, (80%-98%), además que se produce una reducción en la celulosa recalcitrante que facilita el proceso de hidrólisis enzimática, la reducción de tamaño de la biomasa es mínima (Hayes, 2009) debido a que las partículas se fraccionan cuando se ponen en contacto con el agua caliente, se reduce la necesidad de neutralización ya que ningún ácido es agregado (Mosier *et al.*, 2005). Como desventaja se tienen una alta demanda de agua y un requerimiento de energía alto que limita su escalamiento comercial.

Tratamiento químico

Hidrólisis ácida. Ácidos concentrados como ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácidos minerales como ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) y ácido trifluoroacético (TFA) (Carvalho *et al.*, 2008) han sido usados para tratar residuos lignocelulósicos, los cuales remueven los componentes de la hemicelulosa para dejar expuesta a la celulosa en la hidrólisis enzimática (Silverstein *et al.*, 2007), resultando un producto rico en lignina en la fase sólida (Carvalho *et al.*, 2008). Algunas regiones amorfas de celulosa pueden ser hidrolizadas provocando una disminución en el grado de polimerización (Hayes, 2009). Los rendimientos de recuperación de xilosa pueden ser de 75-90%, (Hayes, 2009). Aunque la mayoría de los ácidos usados son tóxicos, corrosivos, peligrosos y requieren de reactores que sean resistentes a la corrosión, el ácido concentrado debe ser recuperado después de la hidrólisis para hacer el proceso económicamente viable, la neutralización de pH es necesaria para los procesos siguientes de hidrólisis enzimática o procesos de fermentación (Sun y Chen, 2002).

Hidrólisis alcalina. El mecanismo de hidrólisis alcalina es la saponificación de los enlaces intermoleculares del éster en su red reticular con hemicelulosas y otros compuestos. La porosidad de los materiales lignocelulósicos se incrementa con la remoción de la red reticular, causando el hinchamiento del material lignocelulósico, lo cual incrementa el área superficial interna, decrece el grado de polimerización así como la cristalización disminuye, se provoca una separación entre los vínculos estructurales entre la lignina y los carbohidratos así como la ruptura de la estructura de la lignina (Sun y Chen, 2002; Binod *et al.*, 2010). Se puede utilizar hidróxido de sodio, calcio y potasio, aunque la recuperación es muy baja, ya que se pueden convertir durante el proceso en sales que se incorporan a la biomasa, por lo que el uso de cal es más común por su costo más bajo y puede recuperarse como carbonato de calcio insoluble por la reacción con dióxido de carbono (Hayes, 2009), además de tener menos requerimientos de seguridad para su uso (Balat, 2011). Este proceso utiliza menores temperaturas y presiones comparados a otras tecnologías de pre-tratamiento (Balat, 2011) siendo de las principales ventajas. Se tiene una baja formación de inhibidores de fermentación, la solubilización de la lignina es de aproximadamente 33% y el 100% de los grupos acetil (Rabelo *et al.*, 2011).

Deslignificación oxidativa. El pre-tratamiento oxidativo se lleva a cabo bajo un intervalo de temperatura de entre 180-200°C durante 5 y 15 minutos, con la adición de un agente oxidante como el peróxido de oxígeno (H_2O_2) u oxígeno O_2 . Esto provoca la oxidación parcial de la lignina y de hemicelulosas formándose ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (Schmidt y Thomsen, 1998) resultando una fracción sólida fácilmente de hidrolizar (Pienkos y Zhang, 2009). La formación de productos secundarios es inexistente, siendo una excelente opción para el pre-tratamiento de bagazo de caña pues se tiene una recuperación del 100% de la celulosa como glucosa después de la hidrólisis (Rabelo *et al.*, 2011).

Proceso de solución orgánica (Organosolv). El proceso de organosolv utiliza las diferentes afinidades de los componentes lignocelulósicos hacia varios solventes, con lo que se consigue fraccionar el residuo en hemicelulosa, celulosa y lignina (Brudeki *et al.*, 2013). El solvente más común para la extracción de lignina es etanol, aunque se han usado solventes orgánicos como ácido acético, acetona, etil acetato (Brudeki *et al.*, 2013), metanol, glicol y etileno (Sun y Chen, 2002). Por razones económicas se prefieren aquellos de bajo peso molecular y bajo punto de ebullición, como etanol y metanol (Alvira *et al.*, 2010). En sí, se trata de un tratamiento hidrotermal, cuyo consumo de energía es mucho menor al requerido en la trituración mecánica (Hideno *et al.*, 2013) a pH ácido para fraccionar los componentes de la biomasa (Binod *et al.*, 2010). Los solventes usados en el proceso necesitan ser drenados del reactor, evaporados, condensados y reciclados para reducir costos, además que la presencia de solventes en el sistema puede causar reacciones inhibitorias para el desarrollo de microorganismos, hidrólisis enzimática y fermentación (Sun y Chen, 2002; Binod *et al.*, 2010).

Líquidos iónicos. Algunos líquidos iónicos que contienen aniones inorgánicos de cloruro, formato, acetato, alquilfosfato y cationes orgánicos pueden disolver la celulosa cristalina (Dadi *et al.*, 2006) en condiciones homogéneas, presión atmosférica y bajas temperaturas (Zhou *et al.*, 2013), afectando el enlace hidrógeno de la red de celulosa, haciendo posible su disolución (Zhou *et al.*, 2013). El uso de líquidos iónicos resultan beneficioso para el ambiente debido a que tiene características de baja volatilidad, no son inflamables, tienen una alta estabilidad térmica y pueden ser recuperados fácilmente con la adición de un anti-solvente (Singh *et al.*, 2009). Otras propiedades que los caracterizan son su alta conductividad iónica, miscibilidad, estabilidad acuosa, densidad, viscosidad, polaridad e índice de refracción, por lo que son reconocidos como solventes químicos ecológicos (Vancova *et al.*, 2012). Este pre-tratamiento evita los problemas de altos tiempos de retención, altos consumos de energía y corrosión de equipos (Xiao *et al.*, 2012) además los residuos lignocelulósicos tratados bajo líquidos iónicos tienen mayor rendimiento en la hidrólisis enzimática y en la producción de azúcares reductores que en los obtenidos en métodos de pre-tratamiento tradicionales (Zhu, 2008). Se han obtenido resultados en la deslignificación del 86.8% en bagazo de caña (Long *et al.*, 2013). Después del proceso los líquidos iónicos pueden ser evaporados y reusados hasta 4 ó 5 veces más sin afectar los rendimientos en azúcares (Vancova *et al.*, 2012).

Ozonación. El ozono puede ser usado para oxidar materiales lignocelulósicos y la mayoría de los compuestos orgánicos (Kojima *et al.*, 2008) debido a que es un oxidante químico muy reactivo ante compuestos con grupos funcionales de alta densidad electrónica como los presentes en la lignina (García *et al.*, 2012), llamados compuestos fenólicos de los cuales sus núcleos aromáticos son susceptibles a reaccionar con ozono, lo que resulta en una abertura del anillo estructural (Lee *et al.*, 2010), principalmente por medio de mecanismos de sustitución electrofílica (Mamleeva *et al.*, 2009). Las ventajas que presenta el uso de ozono como pre-tratamiento para los materiales lignocelulósicos son: la degradación es esencialmente en la lignina, aunque la hemicelulosa es degradada en forma muy limitada, la celulosa no se ve afectada, no se produce residuales tóxicos en el material y los productos de la ozonación (principalmente ácidos carboxílicos como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico y otros ácidos dicarboxílicos) pueden ser metabolizados por animales, la materia residual del proceso de ozonación es biodegradable y debido a que el ozono es un compuesto muy inestable se transforma en oxígeno por un lecho catalizador o aumentando la temperatura, haciendo al ozono residual en el efluente gaseoso fácil de remover (Quesada *et al.*, 1998). Algunas eficiencias logradas por la ozonación se reflejan en Reducción de hasta 60% de lignina, rendimiento de azúcares como glucosa de 68.8 y xilosa de 43.2% (Miura *et al.*, 2012) en madera de cedro japonés, Recuperación de azúcares en hidrólisis enzimática 40.1% (Lee *et al.*, 2010) en pasto y aumento de hidrólisis enzimática del 50% (García *et al.*, 2012) en paja de cereal.

Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos provocan una delignificación parcial del material lignocelulósicos (Pereira, 2003) usando microorganismos como hongos café y blancos, las enzimas que producen este tipo de microorganismos son capaces de romper los materiales lignocelulósicos en azúcares fermentables mediante la hidrólisis enzimática catalizada por enzimas celulasas. (Sun y Chen, 2002). Se requiere bajo consumo de energía y condiciones ambientales de temperatura y presión, no se requiere la aplicación de químicos (Chiaramont *et al.*, 2012) aunque se necesita de un tiempo de reacción mayor (Kumar, 2009) y su porcentaje de hidrólisis es bajo en comparación con todos los pre-tratamientos antes mencionados (Sun y Chen 2002). La Tabla 1 resume los tipos pretratamientos y sus características principales.

Tabla 1. Tipos de pretratamientos para materiales lignocelulósicos.

Clase	Tipo	Condiciones	Efecto	Ventajas	Desventajas
Físico	Mecánico (Bakarat <i>et al.</i> , 2013)	Trituración, molienda	Reducción del tamaño de la fibra	Reducción de celulosa y grado de polimerización mayor superficie de contacto.	Alto consumo de energía
Físico-químico	Pirolisis (Sun y Chen, 2002)	Temperaturas mayores a 300°C	Calcinación de carbohidratos	Reducción en volumen	Pérdida de la totalidad de carbohidratos
	Explosión de vapor (Carvalho <i>et al.</i> , 2008; Alvira <i>et al.</i> , 2010)	Auto hidrólisis con vapor saturado y despresurización. Temperaturas de entre 160 y 260°C y presiones entre 0.69 y 4.83 MPa	La exposición a presión atmosférica degrada hemicelulosa transforma lignina por altas temperaturas	Bajo requerimiento de energía. No hay costos ambientales o de reciclaje	Dstrucción en fracción de xilanos. Modificación incompleta de la matriz carbohidrato-lignina. Generación inhibidores.
	Explosión fibra de amonio (Pienkos y Zhang, 2009; Hayes, 2009)	Altas temperaturas (90°C) con despresurización. Dosificación de amonio es entre 1 y 2 kg de amonio/ kg de biomasa seca, tiempo de reacción de 30 min	Modifica la estructura de los enlaces entre la lignina y hemicelulosa Despolimeriza a la lignina Hinchamiento de la celulosa	No se producen inhibidores. No es necesario el lavado del material No requiere tamaño determinado de partícula	No efectivo para el pretratamiento de biomasa con alto contenido de lignina.
	Explosión de CO ₂ (Chiaramonti <i>et al.</i> , 2012)	Explosión de fluido supercrítico de CO ₂ , (temperaturas superiores a su punto crítico de su densidad líquida)	Formación de ácido carbónico para aumentar hidrólisis.	No se producen inhibidores Remueve lignina Incrementa superficie de contacto	Bajos rendimientos comparados con AFEX Requerimiento de altas presiones
	Hidrotermolisis (Carvalho <i>et al.</i> , 2008)	Flujo de agua a elevadas temperaturas (180-230°C) y presión entre el material lignocelulósico	Formación de ácidos catalizadores para la hidrólisis de hemicelulosa	Reducción de celulosa recalcitrante, facilita hidrólisis enzimática. No neutralización	Alta demanda de agua y requerimiento de energía alto
Químico	Hidrolisis ácida (Sun y Chen, 2002; Silverstein <i>et al.</i> , 2007)	Altas temperaturas (160°C) en ácidos diluidos (H ₂ SO ₄ y HCl) en flujo continuo, baja carga de sólidos.	Altera la estructura entre lignina y hemicelulosa	Remueve hemicelulosa para dejar expuesta a la celulosa en la hidrolisis enzimática	Alto consumo de energía , alto costo de materiales. Altas presiones en el proceso. Neutralización de pH.
	Hidrolisis alcalina (Hayes, 2009; Sun y Chen, 2002; Balat, 2011)	Uso de hidróxido de sodio, calcio y potasio	Saponificación de enlaces de Ester con xilosa, Incremento de porosidad en los materiales, remueve la red reticular, incrementa el área superficial interna.	Baja formación de inhibidores de fermentación Remoción de hemicelulosa y lignina Efectivo en residuos agrícolas y cultivos herbáceos	No se recomienda en residuos de madera No hay recuperación de sales.
	Delignificación oxidativa (Schmidt y Thomsen, 1998)	Aplicación de H ₂ O ₂	Degradación de lignina por procesos de oxidación.	La formación de productos inhibidores es inexistente	Gran cantidad de azúcares se pierde ya que el proceso no es selectivo
	Proceso de solución orgánica (Brudeki <i>et al.</i> , 2013; Binod <i>et al.</i> , 2010)	Solvente orgánico metanol, etanol, acetona, etileno y glicol con catalizadores ácidos	Rompe los enlaces internos lignina-hemicelulosa	Hidroliza lignina y hemicelulosa	Los solventes deben ser drenados del reactor y reciclados Alto costo
	Líquidos iónicos (LI) (Dadi <i>et al.</i> , 2006, Zhou <i>et al.</i> , 2013)	Aniones inorgánicos o cationes orgánicos bajo presión atmosférica y bajas	Afecta el enlace hidrogeno de la red de celulosa	La celulosa cristalina se disuelve, fácil recuperación, bajo	Dependiendo de la cantidad de LI es el efecto negativo en la actividad enzimática,

		temperaturas		consumo de energía y tiempos de reacción cortos	recuperación necesaria
	Ozonación (Lee et al, 2010; García, 2012).	Oxidación de compuestos fenólicos presentes en lignina.	Se liberan compuestos solubles de menor peso molecular, principalmente ácido fórmico y acético	Degradación de lignina No se producen productos inhibidores No es necesaria altas presiones o temperaturas	Se requiere de alta cantidad de ozono
Biológico (Sun y Chen 2002 ; Kumar, 2009)		Uso de hongos café y blancos para degradar lignina y hemicelulosa	Enzimas celulasas rompen los materiales lignocelulósicos en azúcares fermentables mediante la hidrólisis enzimática	Requerimiento bajo de energía Condiciones ambientales de temperatura y presión	Tiempos de retención muy largos Eficiencias muy bajas

Conclusiones

El uso de residuos lignocelulósicos como materia en la proceso de producción de bioetanol es una excelente alternativa, ya que contribuye a la solución de la crisis energética; con su uso se reducen las emisiones de efecto invernadero y se hace un aprovechamiento óptimo de material considerado como residuo. Debido a su recalcitrancia la biomasa lignocelulósica debe ser sometida a un pre-tratamiento que modifique la pared celular y que facilite el acceso a los carbohidratos fermentables para la obtención de etanol. Existen actualmente diversos procesos que han sido probados principalmente a escala laboratorio y piloto, los cuales reflejan eficiencias significativas en la obtención de azúcares fermentables. La elección de un pre-tratamiento que resulte del todo viable es complicada debido a la gran diversidad de pre-tratamientos que existen y que continúan en desarrollo aunado a la complejidad estructural de los materiales lignocelulósicos que varía de especie en especie. Por lo que el mejor pre-tratamiento dependerá de las características del material a tratar, de la disponibilidad de materiales y recursos económicos con los que se cuenten, considerando siempre minimizar los impactos negativos al medio ambiente. Es importante continuar con el desarrollo tecnológico que mejore y optimice los pre-tratamientos ya establecidos para que se puedan llevar a escala industrial con el objetivo de que la obtención de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica sea una realidad en nuestros días.

Agradecimientos. – Los autores agradecen el soporte financiero brindada esta investigación por CONACYT a través del proyecto 133971.

Referencias Bibliográficas

- Alvira P., Tomás E., Ballesteros M. and Negro M.J. (2013) Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Biosource Technology*, **101**, 4851–4861.
- Balat M. (2011) Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review, *Energy Conversion and Management*, **52**, 858–875.
- Barakat A., Vries H and Rouau X. (2013) Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review, *Bioresource Technology*, **134**, 362–373.
- Binod P., Sindhu R., Singhanian R.R., Vikram S., Devi L., Nagalakshmi S., Kurien N., Sukumaran R.K. and Pandey A. (2010) Bioethanol production from rice straw: An overview, *Biosource Technology*, **101**, 4767–4774.
- Balat M. (2011) Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review, *Energy Conversion and Management*, **52**, 858–875.
- Brudecki G., Cybulska I., Kurt and Rosentrater (2013) Optimization of clean fractionation process applied to switchgrass to produce pulp for enzymatic hydrolysis, *Bioresource Technology*, **131**, 101–12.
- Cardona C.A., Quintero J.A and Paz I.C.(2010) Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives, *Bioresource Technology*, **101**, 4754–4766.
- Carvalho F., Duarte L.C. and Gírio F.M. (2008) Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **67**, 849-864.
- Chen H. (2011) *Biotechnology of lignocellulose, Theory and practice*, China: Chemical industry press, Springer.

- Chiaromonti D., Prussi M., Ferrero S., Oriani L., Ottonello P., Torre P. and Cherchi F. (2012) Review of pretreatment processes for lignocellulosic ethanol production, and development of an innovative method *Biomass and Bioenergy*, **46**, 25-35.
- Dadi A.P., Varanasi S and Schall C.A. (2006) Enhancement of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step, *Biotechnology and Bioengineering*, **95**, 904-910.
- García M.T., Palacín L.G., González G., Bolado S., Lucas S and Coca M. (2012) An analysis of lignin removal in a fixed bed reactor by reaction of cereal straws with ozone, *Bioresource Technology*, **107**, 229-234.
- Hayes D.I.J. (2009) An examination of biorefining processes, Catalysts and Challenges, *Catalysis Today*, **145**, 138-151.
- Hendriks A.T.W.M. and Zeeman G. (2009) Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, **100**, 10-18.
- Hiden A., Kawashima A., Endo T., Honda K. and Morita M. (2013) Ethanol-based organosolv treatment with trace hydrochloric acid improves the enzymatic digestibility of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) by exposing nanofibers on the surface, *Bioresource Technology*, **132**, 64-70.
- Kojima Y. and Yoon S. (2008) Improved enzymatic hydrolysis of waste paper by ozone pretreatment, *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **10**, 134-13.
- Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M. J and Stroeve P. (2009) Methods for Pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **48**, 3713-3729.
- Lee J. M., Jemeel H. and Venditti R.A. (2010) Effect of ozone and autohydrolysis pretreatments on enzymatic digestibility of coastal bermuda grass, *Bioresources*, **5**, 1084-1101.
- Long J., Lia X., Guo B., Wang L. and Zhang N. (2013) Catalytic delignification of sugarcane bagasse in the presence of acidic ionic liquids. *Catalysis Today*, **200**, 99-105.
- Lu F., Ralph J. (2010) Lignin, in: Sun, R.-C. (Eds.), *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicellulose and Cellulose*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 169-207.
- Ludwig D., Amann M., Hirth T., Ruppd S and Zibek S. (2013) Bioresource Technology Development and optimization of single and combined detoxification processes to improve the fermentability of lignocellulose hydrolyzates. *Bioresource Technology*, **133**, 455-461.
- Mamleeva N.A., Autlov S. A., Fionov A.V., Bazarnova N.G and Lunin V.V. (2009) The Oxidative Destruction of Lignin in the Ozonation of Wood, *Russian Journal of Physical Chemistry*, **83**, 745-751.
- Miura T., Lee S., Inoue S. and Endo T. (2012) Combined pretreatment using ozonolysis and wet-disk milling to improve enzymatic saccharification of Japanese cedar, *Bioresource Technology*, **126**, 182-186.
- Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Oltzapple M.H and Ladisch M. (2005), Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Biosource Technology*, **96**, 673-686.
- Pereira L. (2003) The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials, *Quimica Nova*, **26**, 863-871.
- Pienkos P.T. and Zhang M. (2009) Role of pretreatment and conditioning processes on toxicity of lignocellulosic biomass hydrolysates, *Cellulose*, **16**, 743-762.
- Quesada J., Rubio M. and Gómez D. (1998) Ozonation Products of Organosolvolytic Extracts from Vegetal Materials, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46**, 692-697.
- Rabelo S.C., Carrere H., Maciel Filho R. and Costa A.C. (2011) Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept, *Bioresource Technology*, **102**, 7887-7895.
- Ren J.-L., Sun R.-C. (2010) Hemicellulose, in: Sun, R.-C. (Eds.), *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicellulose and Cellulose*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 73-130.
- Silverstein R.A., Chen Y., Sharma-Shivappa R.R., Boyette M.D. and Osborne J. (2007), A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks, *Bioresource Technology*, **98**, 3000-3011.
- Singh S., Simmons B.A. and Vogel K.P. (2009) Visualization of biomass solubilization and cellulose regeneration during ionic liquid pretreatment of switchgrass, *Biotechnology and Bioengineering*, **104**, 68-75.
- Schmidt A.S. and Thomsen A.B. (1998) Optimization of wet oxidation pre-treatment of wheat straw. *Bioresource Technology*, **64**, 139-151.
- Sun Y. and Chen J. (2002) Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Biosource Technology*, **83**, 1-11.
- Vancova T., Alston B., Brown T and McIntosh S. (2012) Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels, *Renewable Energy*, **45**, 1-6.
- Viikari L., Vehmaanpera J and Koivula, A. (2012) Lignocellulosic ethanol: From science to industry, *Biomass and Bioenergy*, **46**, 13-24.
- Xiao W., Yin W., Xia S. and Ma.P. (2012), The study of factors affecting the enzymatic hydrolysis of cellulose after ionic liquid pretreatment. *Carbohydrate Polymers*, **87**, 2019-2023.
- Zhou L., Liang R., MaZ., Wu T. and Ying Wu. (2013) Conversion of cellulose to HMF in ionic liquid catalyzed by bifunctional ionic liquids, *Bioresource Technology*, **129**, 450-455.
- Zhu S. (2008) Use of ionic liquids for the efficient utilization of lignocellulosic materials, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **83**, 777-779.

ANÁLISE DA EFICIÊNCIA TÉRMICA DO AQUECEDOR SOLAR DE ÁGUA DE BAIXO CUSTO NO NORDESTE BRASILEIRO

ANALYSIS OF THE THERMAL EFFICIENCY OF A CHEAP WATER SOLAR HEATER IN THE BRAZILIAN NORTHEAST

Claudia Ruberg^{1*}

Sálvio Aragão Almeida Júnior²

Itson Santos de Souza³

Abstract

This research analyzes the thermal efficiency of a water solar heater that uses cheap and recyclable materials, set on the Brazilian northeast. Based on the data collected in loco, the relation between the heating of the water to consumption and of the water in the collectors (heater's efficiency) was calculated, as well as the amount of energy transmitted to the water, in order to compare it with the electric shower. It was verified that, always before 11 a.m., the temperature overcame 36°C, in all the seasons, with the water tank thermally insulated, and, before the insulation, this temperature was not reached only in the winter. The heater's efficiency was greater than 30% in all the studied time. The energy transmitted to the water is as great as 0.56 kWh in the winter and 0.68 kWh in the spring (with the thermal insulation) and the use of the heater together with the electric shower might lead to a mensal economy equals to 5.80 reais in the winter and 7.02reais in the spring. In general, the heater has shown to be efficient, increasing the water's temperature until pleasurable levels to shower, in addition to providing financial economy, when compared its use together with the electric shower with the use of the electric shower only.

KeyWords:Energy efficiency, recyclable materials, solar energy, water heater

¹ Departamento de Engenharia Civil e Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Sergipe. Rua Urbano Neto 297, ap. 501B – Coroa do Meio – Aracaju/SE – 49035-190 – Tel: +55 (79) 9954-6767 - e-mail: claudiaruberg@gmail.com.

² Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Sergipe. - e-mail: salvio_almeida@hotmail.com.

³ Núcleo de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal de Sergipe. - e-mail: itson_ss@hotmail.com.

Resumo

A presente pesquisa investiga a eficiência térmica de um aquecedor solar de água que faz uso de materiais recicláveis e de baixo custo, instalado no nordeste brasileiro. A partir dos dados coletados *in loco*, calculou-se a relação entre os aquecimentos das águas de consumo e nos coletores (eficiência do aquecedor), bem como foi verificada a quantidade de energia transmitida à água para compará-la com o chuveiro elétrico. Com as investigações, verificou-se que, sempre antes das 11h, a temperatura ultrapassou 36°C, em todas as estações do ano, com reservatório termicamente isolado, e, antes do isolamento, apenas não atingiu esta temperatura no inverno. A eficiência do coletor esteve acima de 30% em todo o período estudado. A energia transmitida para a água corresponde a 0.56 kWh no inverno e 0.68 kWh na primavera (com o isolamento térmico) e o emprego do aquecedor solar concomitante com o chuveiro elétrico poderia implicar em uma economia mensal de 5.80 reais no inverno e 7.02 reais na primavera. De maneira geral, o aquecedor demonstrou possuir boa eficiência, ao elevar a temperatura da água em níveis agradáveis para banho, além proporcionar economia financeira, se comparado seu uso conjunto com o chuveiro elétrico ao uso exclusivo do chuveiro elétrico.

Palavras-Chave: Aquecedor de água, eficiência energética, energia solar, materiais recicláveis.

Introdução

Devido à crescente demanda mundial por energia elétrica e às preocupações com os resíduos sólidos urbanos e seu descarte, vários pesquisadores têm se voltado em busca de novas fontes de energia, principalmente limpas e renováveis.

Tendo isso em vista, foi construído um aquecedor solar de água dentro de uma universidade pública, localizada em São Cristóvão, Sergipe, no nordeste brasileiro, seguindo o modelo idealizado por Alano (2003), com a intenção de estudar a possibilidade de redução do uso do chuveiro elétrico. Este é responsável pela segunda maior participação média no consumo de energia elétrica nas residências (aproximadamente 25%), segundo pesquisa de posse de eletrodomésticos e hábitos de consumo, realizada pelo Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica (PROCEL, 2006). Além disto, os materiais que constituem o aquecedor solar de água o tornam bastante acessível à população e ambientalmente correto, o que é de suma importância para proporcionar um ambiente mais limpo e evitar problemas atualmente comuns em nossa sociedade, como acúmulo de resíduos sólidos e as enchentes.

O aquecedor é composto de dois coletores solares, confeccionados com tubulações de PVC e caixas do tipo Longa Vida, pintadas de preto para melhorar a condutividade térmica, envoltas em garrafas PET para garantir o efeito estufa, além de caixa d'água de polietileno de 310 litros com função de reservatório. Visando conhecer e investigar a eficiência do aquecedor, foi instalado um mecanismo de coleta e controle de informações, composto por um hidrômetro e sete termômetros. A temperatura da água é mensurada em diversos pontos do sistema de aquecimento, a quantidade de água circulante e as condições ambientais são verificadas (Figura 1).

Durante o período de dois anos, a cada estação climática, realizaram-se medições, no primeiro ano com o reservatório sem isolamento e no segundo, com o reservatório isolado termicamente. A cada estação, as medições duraram um período de três semanas, das 07 horas às 17 horas. Durante os dias da semana a coleta de dados ocorreu de duas em duas horas e nos sábados de trinta em trinta minutos. Obtiveram-se os dados de temperatura nos termômetros dos coletores leste [01] e oeste [02]; nos termômetros de simulação de consumo de água quente [03] e fria [04]; de entrada [05] e de saída [06] do reservatório para os coletores e no termômetro que mede a temperatura do ambiente [07], que fica em um local protegido da radiação solar. Também foi medido o volume de água que entra no coletor com o auxílio do hidrômetro como mostrado na Figura 1.



Figura 1. Aquecedor solar de baixo custo com indicação da localização dos sete termômetros e o hidrômetro

O material para isolamento térmico do reservatório, que visa diminuir as perdas do sistema de aquecimento e aumentar sua eficiência, consistiu-se de mantas de raspas de pneu, provenientes do processo de recauchutagem, unidas por cola, envoltas em feltro e lona plástica, para proteção de umidade e outras intempéries. As Figuras 2 e 3 mostram a instalação do isolamento térmico ao redor do reservatório de água.



Figura 2. Mantas de isolamento térmico



Figura 3. Reservatório com revestimento térmico

A partir dos dados coletados *in loco*, a presente pesquisa objetiva analisar a eficiência térmica do aquecedor solar de água de baixo custo instalado no nordeste brasileiro, através de cálculo da relação entre o aquecimento da água de consumo e o aquecimento da água nos coletores, bem como verificar a quantidade de energia transmitida à água e compará-la com o chuveiro elétrico.

Metodologia

A partir dos dados coletados no aquecedor solar durante a primavera, verão, outono e inverno dos anos de 2012 e 2013, estando o reservatório sem e com o isolamento térmico, utilizou-se o programa Excel para identificar as temperaturas máximas em cada estação do ano, calcular as médias diárias, e construir gráficos de temperatura e volume ao longo do tempo.

Em seguida, utilizando as médias das temperaturas de cada termômetro (Figura 1), calculou-se a eficiência do aquecedor solar em relação ao aquecimento efetivo da água nos coletores, computando-se o aumento de temperatura

que efetivamente chega ao consumo ($T_{03} - T_{06}$) dividido pelo aumento total de temperatura que ocorre nos coletores ($(T_{01} + T_{02})/2 - T_{06}$), utilizando a Equação 1:

$$n = 100 \cdot (T_{03} - T_{06}) / ((T_{01} + T_{02})/2 - T_{06}) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

- n = Eficiência relativa do coletor (em %)
- $(T_{03} - T_{06})$ = Diferença de temperatura entre a água quente para consumo (T_{03}) e a água que sai do reservatório para ser aquecida (T_{06}) ($^{\circ}\text{C}$)
- $(T_{01} + T_{02})/2 - T_{06}$ = Diferença de temperatura entre a água após $(T_{01} + T_{02})/2$ e antes T_{06} da passagem pelos coletores ($^{\circ}\text{C}$)

Com os dados coletados e sistematizados, calculou-se a quantidade de energia transmitida efetivamente à água quente de consumo (energia útil). Para tanto, faz-se necessário entender o mecanismo de conversão da radiação solar em água aquecida.

O princípio de funcionamento do aquecedor solar de água está em converter parte da radiação solar incidente em energia térmica, que é transferida para a água. Apesar de haver perdas neste processo, é possível calcular a quantidade de calor efetivamente transmitida à água. Pela equação fundamental da termodinâmica, o calor útil ganho pelos coletores pode ser calculado pela Equação 2:

$$Q = mc_p(T_0 - T_i) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

- Q = Calor útil total transferido para o fluido (J)
- c_p = Calor específico da água à pressão constante ($\text{J/kg}^{\circ}\text{C}$)
- m = Massa total de fluido aquecido (kg)

Para efeitos de cálculo, é interessante utilizar o volume de água aquecida, ao invés da massa. Para isto, pode-se usar a massa específica da água. A relação entre a massa e o volume da água é dada pela Equação 3:

$$m = \rho V \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

- ρ = Massa específica da água (kg/m^3)
- V = Volume de água (m^3)

Assim, a Equação 2 pode ser reescrita na Equação 4:

$$Q = \rho c_p V (T_0 - T_i) \quad \text{Equação (4)}$$

Ocorre que a diferença entre as temperaturas na saída e na entrada do coletor não é constante, e sim varia ao longo do dia. Da mesma forma, o volume que circula nos coletores, identificado pela vazão, varia durante todo o dia. Assim, para tornar o cálculo do calor útil (Q) possível, foram utilizadas funções lineares para aproximar os gráficos da diferença de temperatura e do volume aquecido.

O período de medição (das 7h às 17h) foi separado em 600 intervalos com 1 minuto de duração cada. Calculou-se o produto $V(T_0 - T_i)$ a cada minuto, multiplicando-se a diferença de temperatura média pela variação de volume (ΔV) no intervalo. As parcelas foram somadas e chegou-se a um valor total que foi utilizado na Equação 4.

Adotou-se a massa específica da água (ρ) como constante e igual a 0,99561 g/ml (INSTITUTO NEWTON CBRAGA, 2014), ou 995,61 kg/m^3 . O calor específico da água (c_p) também constante, no valor de 4,18 $\text{kJ/kg}^{\circ}\text{C}$ (YUNUS, 2009). A partir destes parâmetros e utilizando a Equação 4 foi calculada a energia térmica (Q) fornecida à

água em cada estação antes e após o isolamento. Como a unidade da energia (Q) calculada é em Joules, dividiu-se o resultado por 3.600.000 para obter-se a energia térmica em kWh, mesma unidade de consumo do chuveiro elétrico.

Por fim, para realizar a comparação entre os dois mecanismos de aquecimento da água, energia solar e energia elétrica, calculou-se a quantidade de energia transmitida à água pelo chuveiro elétrico, utilizando a potência do chuveiro elétrico (3.000W) e o tempo total de seu uso durante um dia. A definição do tempo baseou-se nas mesmas estimativas feitas pelo Soletrol (2014), ou seja, de 10 minutos de tempo para cada banho (600 segundos) e 5 banhos/dia na residência, de acordo com a equação 5

$$E = P \cdot t_{\text{banho}} \cdot n_{\text{banhos}} / 3.600.000 \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

- E = Energia consumida pelo chuveiro elétrico (kWh)
- t_{banho} = Tempo do banho (s)
- n_{banhos} = Total de banhos por dia (banho/dia)
- 3.600.000 = Fator de conversão de Joule para kWh

A energia elétrica necessária para um adequado aquecimento da água corresponde a $E - Q$, em cada estação. Para estimar a economia, em reais, que um aquecedor solar, com as dimensões do investigado, pode proporcionar, considerou-se o calor útil total transferido para a água (Q) vezes o valor da energia elétrica para o consumidor. Adotou-se o preço do kWh de energia elétrica no nordeste brasileiro, como 0.345 reais, dado da Agência Nacional de Energia Elétrica (2014), valor válido de 22/04/2014 a 21/04/2015.

Resultados obtidos

Com os resultados das medições de temperatura de água quente para consumo, antes da instalação do isolamento térmico, calcularam-se suas médias, por cada estação do ano, conforme ilustra a Figura 4.

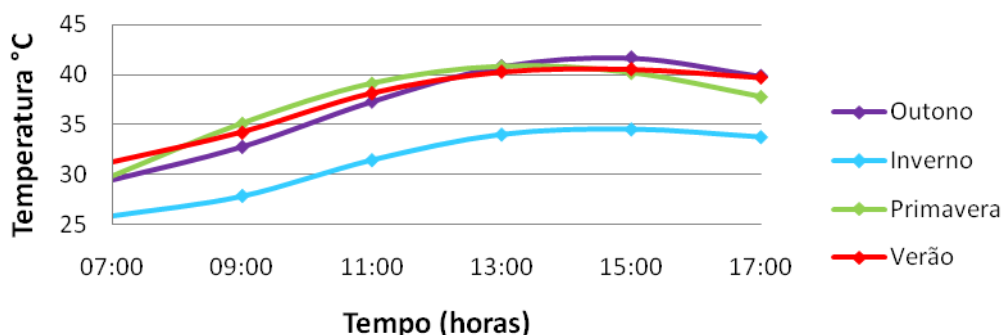


Figura 4. Temperatura de água quente para consumo sem isolamento x tempo (14/04/2012 a 02/02/2013).

De acordo com o gráfico (Figura 4), observa-se que, com exceção do inverno, a água quente para consumo alcançou a temperatura de 39 °C entre 11h e 12h, permanecendo superior a ela até, aproximadamente, 16h. Segundo Borges (2001), 39 °C é a temperatura ideal para banho no Brasil, mas na presente pesquisa, optou-se por considerar 36 °C como confortável para banho, já que é a temperatura média do corpo humano. Sendo assim, nota-se que, com exceção do inverno, a temperatura de 36 °C foi alcançada entre 10h e 11h e permaneceu superior até o fim do dia.

Os resultados das médias das medições de volume diário de água aquecida durante o mesmo período estão representados na Figura 5.

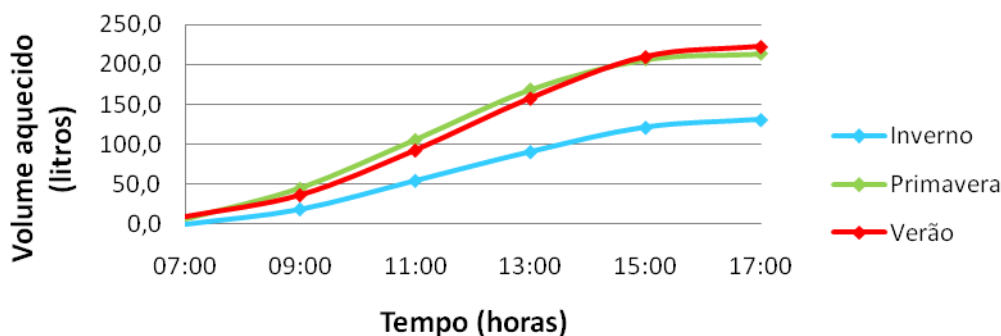


Figura 5. Volume diário aquecido x tempo (sem isolamento)

Notou-se com os dados obtidos pelo hidrômetro que, antes das 7 h, a variação do volume de água é praticamente zero, ou seja, a quantidade de água aquecida das 17 h às 7 h do dia seguinte é considerada nula. A sua variação máxima ocorre das 11h às 13 h, tendo uma quantidade diária média entre todas as estações mensuradas de 172.1 litros de água aquecida. No outono não foi possível realizar as medições de volume, pois ainda não se possuía o hidrômetro.

Na Tabela 1 podem ser observados alguns resultados importantes deste período do volume diário de água aquecido, da temperatura máxima da água disponibilizada para consumo, do aquecimento médio da água $(T_{01} + T_{02})/2 - T_{06}$ e da eficiência do coletor (η).

Tabela 1: Resultados importantes antes do isolamento.

Estação	Volume aquecido (litros/dia)	Temperaturas máximas (°C)	Aquecimento médio (°C)	Eficiência do coletor (η) (%)
Inverno	130.70	34.5	7.47	32.41
Primavera	213.54	40.8	9.36	43.66
Verão	*	40.5	8.14	36.53
Outono	*	41.7	*	*

* Dado não disponível

Conforme pode ser observado na Tabela 1 o coletor foi mais eficiente na primavera (43.66%), quando houve também um aquecimento médio acima de 9°C da temperatura da água e um maior volume diário de água aquecida. Como a temperatura do inverno não atingiu o mínimo esperado para conforto no banho, seu aquecimento poderia ser complementado com o uso de eletricidade (chuveiro elétrico).

A mesma investigação foi efetuada no aquecedor solar após a instalação do isolamento térmico do reservatório. Assim sendo, os resultados das médias das medições de temperatura de água quente para consumo de água aquecida estão representados na Figura 6.

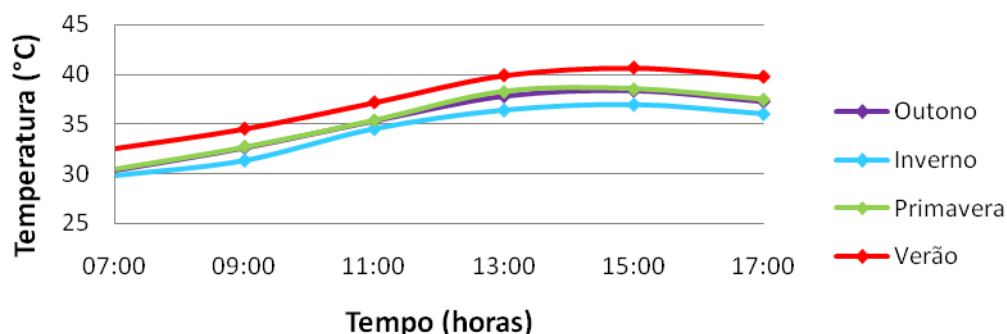


Figura 6. Temperatura de água quente para consumo com isolamento x tempo (22/07/2013 a 10/05/2014).

Pode ser verificado que, a temperatura de 39 °C foi atingida apenas no verão, cerca de 10h. E a temperatura de 36 °C foi atingida em todas as estações, entre 8h e 11h, e permaneceu superada até o final do dia.

Os resultados das médias das medições de volume diário de água aquecida durante o mesmo período estão representados na Figura 7.

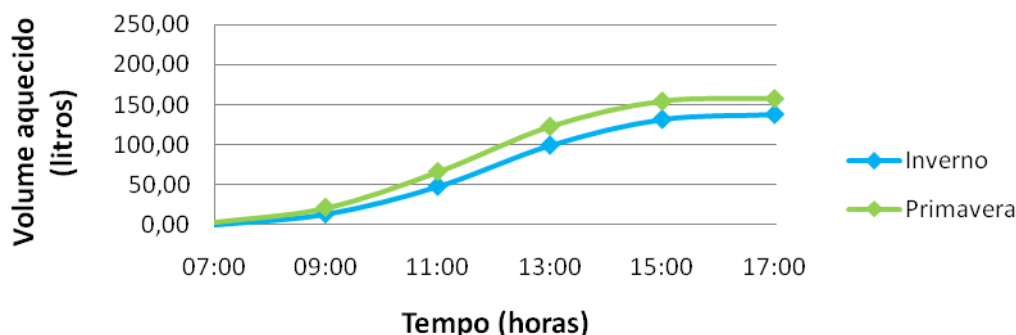


Figura 7. Volume diário aquecido x tempo (com isolamento)

Novamente observa-se que a variação máxima do volume pelo tempo ocorreu entre 11h e 13h, havendo uma média de 147.4 litros de água aquecida por dia. No verão e no outono não foi possível medir o volume de água que circulava no sistema, pois o hidrômetro encontrava-se quebrado.

Na Tabela 2 podem ser observados alguns resultados importantes deste período com isolamento: volume diário de água aquecido, temperatura máxima da água disponibilizada para consumo, aquecimento médio da água $(T_{01} + T_{02})/2 - T_{06}$ e eficiência do coletor (η).

Tabela 2: Resultados importantes após o isolamento.

Estação	Volume aquecido (litros/dia)	Temperaturas máximas (°C)	Aquecimento médio (°C)	Eficiência do coletor (η) (%)
Inverno	137.29	36.9	5.82	48.56
Primavera	157.51	38.5	7.29	41.23
Verão	*	40.6	11.19	32.57
Outono	*	38.3	9.94	35.72

Nota-se que alguns resultados após o isolamento foram inferiores quando comparados ao mesmo período sem isolamento. Isto se deveu a um redimensionamento feito nos coletores, pois foi identificado um superaquecimento da

tubulação de PVC na primavera de 2012. Foi retirada uma garrafa PET de cada coluna, alterando a área inicial dos coletores de 1.92m² para 1.6m², ou seja, fez-se uma redução de 16.7%. Apesar de a altura dos coletores exercer maior influência sobre o aquecimento da água, verificou-se que o redimensionamento também proporcionou um menor volume médio de água aquecido durante o inverno.

Como a maior necessidade de água aquecida é no inverno, desejava-se uma melhor performance do aquecedor nesse período. Entretanto, devido à baixa incidência de radiação solar, ao elevado número de dias nublados e chuvosos e ao redimensionamento efetuado, não foram obtidos resultados satisfatórios nesta estação. O isolamento melhorou bastante os resultados durante este período, fazendo com que fosse atingida e superada a temperatura de 36 °C por todo o dia a partir das 10:30h, aproximadamente. Entretanto, isto ainda não foi suficiente para atingir a temperatura ideal de banho, no inverno. Recomenda-se um aumento na área dos coletores para uso do equipamento durante esta estação do ano.

Na sequência, calculou-se a quantidade de energia térmica fornecida à água quente de consumo (**Q**) em cada estação antes e após o isolamento, utilizando as constantes e fórmulas apresentadas na metodologia, cujos resultados encontram-se resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Energia térmica fornecida à água por estação antes e após o isolamento térmico do reservatório

			Inverno	Primavera	Verão
Antes do isolamento	Soma dos produtos entre o volume aquecido e a diferença de temperatura	$\sum V(T_o - T_i)$ (m ³ °C)	0.4080	1.1991	1.4386
	Calor transferido para o fluido	Q (kWh)	0.47	1.39	1.09
Após o isolamento	Soma dos produtos entre o volume aquecido e a diferença de temperatura	$\sum V(T_o - T_i)$ (m ³ °C)	0.7479	1.055	*
	Calor transferido para o fluido	Q (kWh)	0.56	0.68	*

Nota-se que a quantidade de energia convertida em térmica pelo aquecedor na primavera foi superior antes da instalação do isolamento. A ocorrência deve-se à diferença entre as dimensões das colunas de água dos coletores solares, mencionada anteriormente. No período do inverno, as áreas dos coletores não foram alteradas, logo a eficiência do aquecedor se demonstrou superior após o isolamento.

Esta quantidade de energia calculada representa o quanto se poderia economizar utilizando o aquecedor em conjunto com o chuveiro elétrico, de modo que o chuveiro apenas complementasse o aquecimento (por exemplo, aquecendo a água de 34 °C até 39 °C, e não a partir de 25 °C, que é a temperatura da água fria no reservatório).

Numa residência com 5 banhos diários de 10 minutos de duração, utilizando um chuveiro elétrico de potência **P = 3000W**, seriam utilizados 2.5 kWh por dia. Conforme visto na Tabela 3, com o aquecedor solar não se consegue atingir este valor, nem após o isolamento, porém ao utilizar toda a energia disponibilizada, haverá uma economia de 0.56 kWh no inverno e 0.68 kWh na primavera, que implicaria em uma economia mensal de 5.80 reais no inverno e 7.02 reais na primavera.

No verão e outono de 2014, não foi possível calcular a quantidade de energia térmica devido à ausência do hidrômetro, que estava quebrado nestes períodos. Vale ressaltar que parte da diferença de desempenho ocorre devido às variações meteorológicas (chuva, nuvens, vento) entre os períodos de medições a cada ano.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, foi observado que o aquecedor se mostrou capaz de fornecer conforto a possíveis usuários durante quase todo o dia, principalmente após a instalação do isolamento térmico. A exceção ocorreu no

inverno, estação que é caracterizada por baixa incidência de radiação solar, muitos dias nublados e chuvosos. Notou-se que o isolamento proporcionou uma temperatura mais elevada nas primeiras horas do dia, o que é importante, considerando que muitos brasileiros fazem uso do chuveiro elétrico neste horário.

De maneira geral, o aquecedor demonstrou possuir boa eficiência, pois elevou a temperatura da água, de modo a permitir que o usuário usufrua de água em níveis agradáveis no chuveiro, além proporcionar economia financeira, se comparado seu uso conjunto com o chuveiro elétrico ao uso exclusivo do chuveiro elétrico.

Agradecimentos - Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Pesquisa da Universidade Federal de Sergipe (COPES/UFS) pelas bolsas de iniciação científica (IC).

Referências bibliográficas

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 5648: Sistemas prediais de água fria - Tubos e conexões de PVC 6,3, PN 750 kPa, com junta soldável*. Rio de Janeiro, 1999.
- Alano, J. A. *Manual sobre a construção e instalação do aquecedor solar com descartáveis*. Tubarão/SC, 2003. Disponível em: <<http://josealcinoalano.vilabol.uol.com.br/manual.htm>>. Acesso em: 20/05/2012.
- Souza, A. W. A. de. *Fundamentos da teoria de energia solar e de seu uso*. Belo Horizonte: Fundação Brasileira de Direito Econômico, 1994.
- Borges, T.; Pereira, J.T.V. *SOLPET- Pré-Aquecedor solar de água de material reciclado e pequeno investimento para uso em casas populares*. ECOPET, 2001.
- Procel- Programa Nacional de Conservação de Energia Elétrica. Disponível em: <<http://www.eletrobras.gov.br/elb/procel/main.asp?TeamID={32B00ABC-E2F7-46E6-A325-1C929B14269F}>>. Acesso em: 08/01/2012.
- Instituto Newton Braga. Densidade da água em diversas temperaturas. 2014. Disponível em: <<http://www.newtonbraga.com.br/index.php/almanaque/421-densidade-da-agua-em>>. Acesso em 30/01/2014 às 23:21h
- Aneel. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493>>. Acesso em 09/06/2014.
- Soletrol. Disponível em: <http://www.soletrol.com.br/noticias/agua_e_sol/02/pg02.php>. Acesso em 09/06/2014.
- Yunus, A. Çengel. *Trasferência de calor e massa – uma abordagem prática*. 3ª edição. Editora McGraw-Hill, interamericana, 2009.

ESTUDO ECONÔMICO E DE VIABILIDADES DE EMPRESA PARA PROCESSAR E COMERCIALIZAR CAVACO DE RESÍDUOS DE PODA DE ÁRVORES COMO SUBSTITUTO DA LENHA CONVENCIONAL

ECONOMIC STUDY AND VIABILITIES FOR THE INSTALLATION OF ENTERPRISE TO PROCESS AND MARKET CHIPS WASTE TREE PRUNING AS A SUBSTITUTE FOR CONVENTIONAL FIREWOOD

Adelino Carlos Maccarini^{1*}

Marcelo Risso Errera²

Marcelo Rodrigues Bessa²

Abstract

In Brazil urban trees pruning residues of public areas are sent to landfills. This paper presents economic and energy alternatives to the final destination of those residues in the State of Paraná, Brazil. We considered the viability of installing a small size fragmentation mill to use the residues as fuel for regional industries. The processed residues are burnt in fluidized bed furnaces in order for process heat and steam.

Key Words: biomass, energy, energy conversion, environmental management, pruning waste.

¹ Professor da UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Pato Branco.

² Professor da UFPR - Universidade Federal do Paraná – Curitiba.

* Departamento de Engenharia Mecânica - UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Pato Branco. Via do Conhecimento, km 01, Bairro Fraron, Pato Branco - Paraná – CEP.: 85.390-030. Brasil. Tel.: 55(46)3220-2511. E-mail: maccarini@utfpr.edu.br.

Resumo

Este trabalho foi realizado com o intuito mostrar alternativa econômica e energética quanto ao destino dos resíduos de poda de árvores coletados em logradouros públicos no interior do Paraná, que até então eram levados aos lixões. Fez-se estudo econômico e de viabilidades para a instalação de uma pequena indústria de fragmentação dos resíduos e sua utilização como insumo energético em indústrias da região, com sistema de queima em leito fluidizado gerando calor e vapor.

Palavras-chave: biomassa, conversão energética, energia, gerenciamento ambiental, resíduos de poda.

Introdução

No Brasil, pelo menos 2/3 da matéria-prima usada na obtenção de lenha, tem origem de matas nativas e áreas de cerrado. Complementa a Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF (2012), que para alimentar suas fornalhas e caldeiras para gerar calor ou vapor, as indústrias ainda queimam lenha provida de fornecedores clandestinos, ou provenientes de partes não utilizáveis da madeira e de fragmentos que são gerados nas falhas de fabricação na indústria madeireira. Para minimizar este impacto, desde o final da década de 1980, Brito (1990) já se preocupava em investir em tecnologias mais racionais de manejo e exploração vegetal, bem como em técnicas mais avançadas para seu processamento e utilização, minimizando desta forma a emissão de poluentes e otimizando os recursos que dali eram extraídos.

De acordo com Blanco-Canqui (2012), a energia que deverá suprir as necessidades futuras do mundo é a biomassa provida de fontes renováveis, como por exemplo, cana e sorgo, citado por Moreira, (2004), o colmo, o sabugo e a palha do milho, a cama de aviários, dejetos de bovinos e equinos, gramíneas perenes, bagaço da cana, macaúba, palma-de-óleo (dendê) e resíduos florestais de eucalipto e pinus, citado por UDOP (2012), sementes de tucumã (LIRA, 2012), casca de café (SILVA, 2012).

Dercan *et al.* (2012) citam que apenas 38% da madeira destinada para serraria é transformada em matéria-prima para a indústria madeireira. O restante, 62% não é aproveitada, ficando muitas vezes no próprio campo, de onde é retirado o seu fuste. Yoshioka *et al.* (2006) sugerem que todos os resíduos gerados a partir da retirada da madeira, sejam processados localmente em forma de cavacos. A vantagem desse procedimento conforme Lynn, Hafoori e Earcy (2007), é que, em se tratando da geração de energia termoelétrica, as unidades poderão ser descentralizadas e não teria necessidade em transportar os cavacos e lenha a uma longa distância e, a partir dali, gerar energia para distribuir pelas redes elétricas. Por outro lado, poderá ser fortalecido localmente o parque fabril de pequenas e médias indústrias de caldeiras. Conforme dados levantados por Hoogwijk (2004), o gerenciamento destes resíduos é uma preocupação que envolve diversas regiões do mundo, principalmente aquelas onde a energia é mais escassa ou em vias de escassez ou também, onde a demanda de energia é muito elevada, como é o caso de países como a França, Itália, Alemanha, China e EUA. Alfonso *et al.* (2009) citam que nos EUA a quantidade de resíduos de madeira em um ano chega a aproximadamente 62% da demanda interna de produtos de madeira.

No Brasil, a lenha, de acordo com Empresa de Pesquisa Energética (2013), no ano de 2012 foi utilizada aproximadamente 25,7 Gtep para a produção de energia primária, correspondendo a 9,1% da oferta interna de energia. Se copas e folhas de cana, que muitas vezes são queimadas antes da colheita, também fossem coletadas, conforme Moreira (2004), poderia produzir 1750 Mt/ano de biomassa em 21 Mha de cana plantada, em comparação com 2400 Mt/ano de biomassa a partir de todos os cereais que cobrem mais de 700 Mha de terras. Outro exemplo, de acordo com UDOP (2012), a Usina de Piratini no Rio Grande do Sul produz 10 MW de energia elétrica utilizando resíduos provenientes de madeireiras da região, com consumo anual de aproximadamente 160 mil toneladas.

Poda de árvores

Podar uma árvore é, segundo Ferreira, (2013), desbastar ou aparar ramos de plantas; cortar as ramas inúteis das árvores. Nos logradouros municipais ela é feita geralmente com objetivos de embelezamento e para minimizar a altura dos galhos, evitando que se encoste aos fios ou veículos. Na região Sul do Brasil é realizada anualmente, geralmente nas estações frias, aproveitando a dormência das plantas causada pelo frio.

A poda de árvores no meio urbano gera uma grande quantidade de resíduos. Estimativas realizadas por Maccarini, Andrade e Hernández (2009), indicam que no Brasil são gerados anualmente, sem contar com os resíduos que se produz no desbaste dos pinus e eucaliptos, que serão destinados a madeireiras, fábricas de compensado, de aglomerado e artefatos diversos de madeira e fábricas de pasta de celulose, em torno de 32 milhões de toneladas de resíduos de poda de árvores de logradouros públicos, onde na maioria dos municípios brasileiros, são destinados a aterros, ou lixões, causando, além da redução de sua vida útil, problemas ambientais devido à formação de efluentes formados no processo de decomposição. Oliveira *et al.* (2013) levantaram que no Brasil, cerca de 11,4 milhões de toneladas de resíduos de café e eucalipto são gerados por ano. Detzel *et al.* (1998), mencionam que, numa cidade paranaense de 240 mil habitantes possui aproximadamente 63 mil árvores de rua, responsáveis por 13,6 m² de área verde por habitante, geralmente composta por espécies exóticas complementam Biondi, Leal e Cobalchini (2007).

Conceito de produtividade que será utilizado pela empresa estudada

Citam Rinaldi e Maçada (2002) que profissionais de diversas áreas utilizam diferentes formas de medir a produtividade. A mais aceita, enfatizam, utiliza o estudo dos indicadores que permitem avaliações ao longo do tempo. Citam ainda Silva e Zotes (1996), apud Rinaldi e Maçada (2002), que produtividade é um componente de sucesso e fator de competitividade das empresas e por isso se faz importante o seu monitoramento através de indicadores que apoiem decisões administrativas. Dizem que a produtividade em serviços é a razão entre os serviços prestados e o número de funcionários e equipamentos utilizados e a relação quantitativa e qualitativa dos resultados (produtos) e dos vários recursos, como a força de trabalho e os esforços – insumos – para alcançar os objetivos organizacionais. Borges e Kliemann (1993) destacam que a produtividade e o gerenciamento de custos são pontos de vital importância para a tomada de decisões e devem ser tratados com exatidão como iniciativas de decisões futuras, com investimentos certos em setores certos, gerenciando aquilo que se pode medir. Arenas e Yepes (1993) complementam que a produtividade está associada à relação entre os produtos ou resultados e os recursos físicos e materiais utilizados na produção de serviços.

Gaither e Frazier (2001) enfatizam que investimentos em tecnologia e treinamento dos empregados é uma fonte de produtividade. Dizem ainda que a produtividade só poderá ser obtida aumentando-se a produção do homem, seja ele investidor, trabalhador ou gerente. Por outro lado, Rinaldi e Maçada (2002) enfocam que os baixos índices de produtividade podem estar relacionados à lentidão e à incapacidade das pessoas em absorver e processar as novas tecnologias.

Francischini (1997), apud Rinaldi e Maçada (2002), citam que nas micro e pequenas empresas, a aplicação de ferramentas como a consulta a operários mais experientes, levantamentos de dados, adequação do arranjo físico, limpeza da fábrica, estocagem adequada de materiais e movimentação de trabalhadores, podem aumentar e melhorar a produtividade, a partir da diminuição de perdas no processo produtivo.

O aumento da produtividade gera em contrapartida uma série de benefícios que atingem a empresa, os trabalhadores e a sociedade, medindo o quanto as pessoas e organizações correspondem às expectativas. Já Reydon *et al.* (2003), inserem os conceito de melhorias ambientais e ganhos de competitividade, atrelados simultaneamente à produtividade.

Métodos

O resíduo de poda de árvores originado de logradouros públicos, no caso desse estudo, frequentemente é depositado em lixões (Figura 1) ou, se for originário do desbaste de árvores para fins industriais, frequentemente é deixado no campo para decomposição.

No município de Pato Branco, onde foi realizado o estudo, com população de mais de 75.000 habitantes (IBGE, 2012), a poda é realizada de maio a setembro, de forma parcialmente mecanizada, com motosserras. Dos resíduos, são separados os troncos dos galhos finos. São gerados anualmente em torno de 6.000 toneladas de galhos finos e folhas verdes (o equivalente a aproximadamente 6.000 m³) provindas da poda de mais de 10.000 árvores que estão situadas nas vias da cidade (PALHANO, 2007). Entre estas árvores, menciona o ligustro (70%), a aroeira periquita (20%) e 10% de outras plantas, como a extremosa e algumas espécies de citrus, entre outras.



Fig

Figura 1. Resíduos de poda depositados em lixões e detalhes do local

Fonte: O autor (2011)

Foram realizadas duas análises de gerenciamento destes resíduos:

- i) A primeira, que estes resíduos fossem processados e vendidos diretamente para indústrias a R\$ 48,00/ton, considerando-se que a Prefeitura Municipal realizasse a poda e o transporte de todos os resíduos até o pátio em que serão fragmentados. Este pátio, situado próximo ao lixão da cidade de Pato Branco, pertence à própria Prefeitura Municipal. Neste caso, a produção máxima é de 55 toneladas de cavaco por dia;
- ii) A outra análise, similar à anterior, onde, além do fornecimento de resíduos pela prefeitura, a empresa teria que recolher matéria-prima de outros lugares, para que fosse otimizada a capacidade da máquina que é de 90 toneladas de cavaco por dia.

Foram também realizados estudos partindo da possibilidade em alugar caminhões entre duas condições distintas: um caminhão com volume médio de 40m³, com capacidade de até 14 toneladas, com carroceria de eixo duplo, chamado de caminhão pesado ou popularmente de “trucado” e, outro com volume médio de 23 m³, com capacidade de até sete toneladas, com carroceria de eixo único chamado de semi-pesado ou popularmente de “toco”.

Para o primeiro caminhão, verifica-se a possibilidade de que ele seja contratado a R\$ 2,50 por quilômetro rodado, independente do tempo de espera para carregamento e descarregamento.

Para o segundo caminhão verifica-se a possibilidade de ser contratado por viagem, que é de R\$ 300,00 a viagem de 124 quilômetros de ida e retorno, também independente do tempo de espera para carregamento e descarregamento.

Para os cálculos médios de salários dos operadores, foram tomados como base o salário mínimo regional do estado do Paraná e os salários dos funcionários da Prefeitura Municipal que realizam as atividades de poda.

Aconselha-se, de acordo com estudos já realizados pelos autores, que os galhos e folhas deverão ficar expostos por aproximadamente 25 dias ao sol, para evaporar grande parte da umidade, em média de 60%. Desta forma, além de evitar o transporte desnecessário de água da umidade, aumenta o valor comercial do cavaco em consequência de seu aumento do poder calorífico.

A metodologia utilizada para a instalação da indústria foi a avaliação de viabilidades com cálculos a partir da aplicação de princípios de custeio.

Como a indústria proposta tem características de empresa monoprodutora, não foi possível implantar os métodos de custeio como ABC e unidades de esforço padrão (UEPs). A implantação destes métodos são, neste caso, desnecessárias, pois além de trabalhosas, não atingiriam os objetivos propostos. Os princípios de custeio utilizados foram a Absorção Total, Absorção Parcial e Custeio Direto.

Resultados

Percebe-se a partir da Tabela 1 que poderá haver lucro de até R\$ 6.356,01 por mês se a empresa criada transportar o cavaco em caminhão trucado, tanto na situação de produção a partir do fornecimento de até 55 toneladas por dia da poda realizada pela prefeitura, quanto na condição de produção total da máquina de 90 toneladas por dia (R\$ 22.027,79 por mês). Se a empresa criada transportar o cavaco em caminhão toco, na condição de produção a partir do fornecimento de até 55 toneladas por dia, gera-se prejuízo de até R\$ 5.677,11 por mês na empresa.

Tabela 1. Comparações entre o lucro e prejuízo para duas situações distintas da empresa criada

Considerando a produção a partir do recolhimento realizado pela prefeitura		Considerando a produção da máquina	
Prejuízo ou lucro/dia	Prejuízo ou lucro/mês	lucro/dia	lucro/mês
Trucado	R\$ 288,91	R\$ 6.356,01	R\$ 1.044,29
"Toco"	-R\$ 258,05	-R\$ 5.677,11	R\$ 227,60
Lucro líquido, com desconto dos impostos	caminhão trucado	R\$ 6.149,44	R\$ 22.027,79
O caminhão toco daria prejuízo, portanto, não há descontos de impostos		-R\$ 5.677,11	R\$ 4.844,46

Os valores do custeio por absorção total, absorção parcial e custeio direto, estão na Tabela 2.

Tabela 2. Comparações entre os custos unitários de produção

	CUSTOS UNITÁRIOS		
	Absorção total	Absorção parcial	Variável
Com a utilização do caminhão trucado	R\$ 14,55	R\$ 9,18	R\$ 0,93
Com a utilização do caminhão toco	R\$ 15,10	R\$ 9,74	R\$ 1,48

A Tabela 3 indica os cálculos de custos envolvendo as variáveis: custo diário total do caminhão em Reais, quantidade média de viagens por dia, produção de cavaco em toneladas por dia, tarifa de energia elétrica em Reais por kWh e capacidade de produção do triturador em toneladas por hora.

Os investimentos totais para a criação da empresa foram de R\$ 142.690,00. O custo fixo por dia de R\$ 742,89 e os custos fixos mensais (gastos com funcionários, depreciação do investimento, juros e correção monetária e as taxas), foi de R\$ 16.343,51. A soma dos juros e correção monetária foram de R\$ 998,83.

Tabela 3. Cálculos de custos: (custo diário total do caminhão X quantidade média de viagens por dia) + (prod. ton/dia X tarifa de energia elétrica)/(capac. de prod. de trituração (ton/h))

CUSTOS VARIÁVEIS MENSAIS	Considerando o que a prefeitura poderá recolher	Considerando o que a produção da máquina	Considerando o que a prefeitura poderá recolher R\$/dia	Considerando a produção da máquina R\$/dia	Considerando o que a prefeitura poderá recolher R\$/ton	Considerando a produção da máquina R\$/ton
Caminhão trucado	R\$ 1.113,73	R\$ 1.837,65	50,62	83,53	0,93	0,93
Caminhão toco	R\$ 1.776,86	R\$ 2.931,82	80,77	133,26	1,48	1,48

Análise dos resultados

Considerando-se um poder calorífico médio de 3.500 kcal/kg, ter-se-ia em torno de 7 Tcal/ano (tera calorias por ano) de disponibilidade de energia térmica, o equivalente a 648 tep/ano (toneladas equivalentes de petróleo), se este resíduo fosse gerenciado. Isto equivale a aproximadamente 22 caminhões-tanque, cheios de petróleo.

Uma indústria da região, que foi consultada, utiliza em média de 3.000 toneladas por ano de cavaco de lenha seco e paga em média R\$ 48,00/ton, misturado ou não com folhas. Esta indústria, em épocas de falta de lenha, já chegou a pagar R\$95,00/ton de cavaco provinda de mais de 1.500 km de distância.

A empresa em estudo ainda não foi instalada. Entretanto, seguindo as recomendações dos autores, sua produtividade deverá ser atrelada com a qualidade, contratando-se operadores experientes com treinamento constante, leiaute otimizado, sistema eficaz de armazenamento de cavacos, com cuidados para evitar retrabalhos. A empresa deverá procurar ser eficiente e competitiva, tendo em vista a possibilidade de expansão neste setor em nível regional.

Foram realizados vários orçamentos de picadores de madeira, mas dos selecionados, apenas dois que se encaixaram nas propostas de trabalho. Assim, foi utilizado como base, apenas uma proposta (R\$ 125.000,00), pois a segunda, apesar de seu orçamento ser mais baixo (R\$ 78.000), a máquina não satisfazia completamente às condições propostas e também porque se precisaria de um trator para acionar o equipamento, o que inviabilizaria o sistema, devido aos custos de um trator deste porte (aproximadamente R\$ 55.000,00 tratores usados das marcas Massey Ferguson 620, ano 1999 e, John Deere 5600 ano 2007).

O investimento total do empreendimento ficou em R\$ 142.690,00. Utilizando o caminhão tratorado, se for considerada a produção a partir dos resíduos de poda recolhidos pela prefeitura, a partir do 33º. mês o investimento poderá ser quitado. Considerando os custos a partir do que a máquina poderá produzir, ou seja, 90ton/dia, a partir do 9º. mês o investimento poderá ser quitado.

Mas, é muito difícil alcançar a produtividade de 90 ton/dia de cavaco, proposta pelos fabricantes, pois deverão ser descontados os tempos de ineficiência, ociosidade, manutenção da máquina, entre outros motivos.

A princípio, a atividade em estudo não gera refugos, já que todo o cavaco será aproveitado, independente de seu tamanho e da composição física envolvendo galhos, folhas e cascas das árvores.

Outra situação para o qual deve ter atenção, que envolve um pouco de burocracia, é realizar contratos diretos com os órgãos municipais envolvidos e garantir por certo período - em anos - o fornecimento dos resíduos de poda para a indústria instalada. Isto porque no futuro não se saberá se o órgão municipal irá ou não manter o compromisso de entregar os resíduos. Outros contratos deverão ser realizados com as empresas compradoras dos resíduos processados, para garantir sua comercialização.

Referências Bibliográficas

- Alfonso, D. R. *et al.* Methodology for optimization of distributed biomass resources evaluation, management and final energy use. Biomass and Bioenergy, 2009.
- Arenas, L. D. & Yepes, F. J. Bases conceptuales para una gestión empresarial de los sistemas locales de salud. Salud Publica de Mexico, 1993.
- Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas - ABRAF. Anuário estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011. Brasília: 2012. Disponível na página <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>. Acessado em março de 2014.
- Biondi, D.; Leal, L.; Cobalchini, J. L. Tratamentos silviculturais em mudas de *Allophylus edulis* (a. st.-hil., cambess. & a. juss.) radlk. para arborização de ruas. Revista Floresta, Curitiba, PR, v. 37, n. 3, set./dez. 2007.
- Blanco-Canqui, H. Crop residue removal for bioenergy reduces soil carbon pools: how can we offset carbon losses? Bio Energy Research, 2012.
- Borges, L. A. & Kliemann Neto, F. J. Gestão estratégica da produtividade e da qualidade. 17º ENAMPAD, Salvador, set, 1993.
- Brito, J. O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. Documentos Florestais – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – Departamento de Ciências Florestais. Piracicaba, mai. 1990. Disponível na página: <http://www.ipef.br/publicacoes/docflorestais/cap9.pdf>. Acessado em abril de 2013.
- Dercan, B., *et al.* Possibility of efficient utilization of wood waste as a renewable energy resource in Serbia. Renewable and Sustainable Energy, Vol. 16, Issue 3, abr 2012.
- Detzel, V. A., *et al.* Desenvolvimento de um método de avaliação monetária de árvores urbanas e aplicação à situação de Maringá – PR, Revista Floresta, v.28, n. ½. Curitiba, 1998. Acessado em agosto de 2013. Disponível na página <http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/floresta/article/view/2306/1926>.
- Ferreira, A. B. H. Dicionário da língua portuguesa. Rio de Janeiro: Ed. Nova Fronteira, 2013.
- Francischini, P. G. Necessidades de aplicação de ferramentas de melhoria de produtividade em micro e pequenas empresas. ENEGEP. Gramado, 1997.
- Hoogwijk, M. M. Over het mondiale en regionale potentieel van hernieuwbare energiebronnen Tese de Doutorado, Universidade de Utrecht, Holanda. 12 de março, 2004. Acessado em março de 2014. Disponível na página <http://dspace.library.uu.nl/bitstream/handle/1874/782/full.pdf?sequence=1>.

- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em <http://www.ibge.gov.br> – IBGE – Cidades@, em população/projeção da população 2012, Rio de Janeiro, IBGE, 2012, acessado em março de 2014.
- Lira, C. S. Pirólise rápida da semente de tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*): caracterização da biomassa in-natura e dos produtos gerados. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2012.
- Lynn, P. F.; Hafoori, M. G.; Earcy, E. R. S. The relative cost of biomass energy transport, 2007.
- Maccarini, A. C.; Andrade, J. B. L.; Hernández R. H. Metodologia aplicada ao destino industrial de resíduos de poda de logradouros públicos para fins energéticos (estudo de caso). 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Recife, 2009.
- Moreira, J. R. Mitigation and adaptation strategies for global change. International workshop bioenergy for sustainable rural. Development - LAMNET workshop. CENBIO – Brazilian Reference Center on Biomass. Viña del Mar, Chile, nov. 2004. Disponível na página: <http://www.bioenergy-lamnet.org/publications/source/chile/Plenary-1-1-LAMNET-Chile-1104-Moreira.pdf>. Acessado em janeiro de 2013.
- Oliveira, J. L. *et al.* Characterization and mapping of waste from coffee and eucalyptus production in Brazil for thermochemical conversion of energy via gasification. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 21, May 2013.
- Palhano Jr, N. V. Dados estimados de poda na cidade de Pato Branco, comunicação pessoal em 26 de janeiro de 2007. Prefeitura Municipal de Pato Branco, 2007.
- Reydon, B. P. *et al.* A competitividade verde enquanto estratégia empresarial resolve o problema ambiental? UNICAMP, Campinas, 2003. Disponível em <http://www.cori.unicamp.br/IAU/completos>. Acessado em ago. 2007.
- Rinaldi, R. & Maçada, A. C. G. Proposta de Indicadores de Produtividade: O caso terminal de containers. ENEGEP 2002 e SIMPOI-FGV/2002. Curitiba, 2002. Disponível no site [www. http://www.ea.ufrgs.br/professores/acgmacada/pubs.htm](http://www.ea.ufrgs.br/professores/acgmacada/pubs.htm). Acessado em 12 de agosto de 2007.
- Silva, D. B. & Zotes, L. P. Administração da Produção. 16º ENEGEP, Piracicaba, 1996.
- Silva, J. P. Caracterização da casca de café (*coffea arábica*, L) in natura, e de seus produtos obtidos pelo processo de pirólise em reator mecanicamente agitado. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2012.
- UDOP - União dos Produtores de Bioenergia. Pirólise de biomassa chama a atenção da Embrapa. Disponível na página: <http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1089512#nc>. Acessado em janeiro de 2013. jul. 2012.
- Yoshioka T. *et al.* A case study on the costs and the fuel consumption of harvesting, transporting, and chipping chains for logging residues in Japan. Biomass and Bioenergy, Vol. 30, 4 Ed., p. 342-348, abr. 2006.

POTENCIAL EÓLICO EN EL ESTADO DE TAMAULIPAS

WIND ENERGY IN THE STATE OF TAMAULIPAS

Francisco Jiménez Cruz ¹
Francisco Jiménez Cruz ^{1*}
Luis Alberto Valdez Martínez ²

Abstract

This job have the objective to present the actual perspective of the wind potential on the state of Tamaulipas, also the project development under the renewable energy scheme, specifically in the use of the wind through the installation of wind farms. This means that, recovering this specifically information in both sources of information literature and field. In this regard, it is important to define renewable energy, which according to the Energy Secretary SENER, is that source are those whose source resides on phenomena of nature, processes or susceptible materials to be transformed in aprovechable energy by the man, and its generates naturally, so it are found an ongoing basis available. Also, a case study analysis of Reynosa Wind Farm, which is under development is presented.

Keywords: Turbines, energy, wind, eolian, renewable.

¹ Centro de Proyectos Tamaulipas Universidad Autónoma de Tamaulipas.

² Centro de Proyectos Tamaulipas Universidad Autónoma de Tamaulipas.

**Autor correspondal:* Carretera Reynosa – San Fernando, cruce con Canal Rodhe, s/m. Col. Arcoíris, Ciudad Reynosa Tamaulipas, C.P. 88779. Email: Fjimenez_cruz@hotmail.com.

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo presentar el panorama actual el potencial eólico en el estado de Tamaulipas, así como el desarrollo de proyectos bajo el esquema de energías renovables, específicamente en el aprovechamiento del viento a través de la instalación de parques eólicos. Esto significó, recabar la información especializada tanto bibliográfica como de campo. En ese sentido, es imperante definir la energía renovable, que de acuerdo con la Secretaría de Energía SENER, son aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por el hombre, y que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de manera continua. Asimismo, se presenta un análisis del estudio de caso del Parque Eólico Reynosa, el cual está en proceso de desarrollo.

Palabras clave: Aerogenerador, energía, viento, eólico, renovable.

Introducción

De acuerdo a la Estrategia Nacional de Energía 20013 – 2027, tiene como objetivo impulsar el desarrollo de proyectos de energía renovable, a través de nuevas regulaciones que incentiven la participación pública y privada. En ese sentido, México ha aumentado sus esfuerzos en el aprovechamiento de fuentes de energía renovable y tecnologías limpias, como es el caso de la eoloelectrica, la cual requiere del desarrollo de infraestructura específica, tales como la instalación de aerogeneradores, subestación eléctrica, línea de transmisión, vías de comunicación, etc. Esto obliga a identificar las áreas que cuentan con un potencial eólico económicamente viable para su desarrollo.

La definición del área con potencial eólico, se basó en los criterios de operación del Banco de Desarrollo de América del Norte BDAN, la cual tiene como misión financiar proyectos de infraestructura ambiental, en colaboración con la Universidad Autónoma de Tamaulipas UAT y el Gobierno del Estado; creando así en 2004 el proyecto Aprovechamiento de la Energía Eólica en el estado de Tamaulipas y en coordinación con la Comisión de Cooperación Ecológica Fronteriza COCEF que tiene como función observar los aspectos técnicos, ambientales y sociales en el desarrollo de proyectos de infraestructura en la franja fronteriza de 100 kilómetros del lado Norteamericano y 300 kilómetros del lado de México, siendo esta última la franja de atención para calcular el potencial eólico. Pare ello, la UAT en 2009 firmó un Convenio de Colaboración con el Instituto de Investigaciones Eléctricas IIE para monitorear las estaciones anemométricas ubicadas en Tamaulipas.

El conocer el potencial eólico de una entidad permite proponer las líneas de acción, entre las que destacan buscar la eficiencia energética en los municipios, apoyo al desarrollo de empresas intermediarias para el desarrollo de proyectos de ahorro de energía y de aprovechamiento de energías renovables y la interconexión de energías renovables entre desarrolladores privados y CFE, que permitan construir líneas de transmisión para generación renovable en regiones prometedoras, quienes serán supervisadas por la Comisión Reguladora de Energía CRE. (SENER, 2013).

Actualmente el estado de Tamaulipas, se están desarrollando proyectos para la construcción y operación de nueve parques eólicos que en su conjunto requiere de una capacidad instalable de 1666.5 MW, dichos proyectos se encuentran de diferentes fases de desarrollo sin llegar a su consolidación como productores de energía renovable. En consecuencia, se presenta como estudio de caso al proyecto Parque Eólico Reynosa, ubicado en Reynosa, Tamaulipas y actualmente se encuentra en fase de construcción; este parque tiene una capacidad de 234 MW, el cual representa el 1.36 % del total para el estado de Tamaulipas.

Por otro lado, desde el punto de vista de la evaluación del impacto ambiental, los proyectos desarrollados bajo el esquema del aprovechamiento de las energías renovables, ayudarán en buena medida a la mitigación en la reducción de los gases de efecto invernadero GEI, no obstante; generan otros impactos ambientales potenciales, principalmente en el desarrollo de parques eólicos, ya que las instalaciones *per se* promoverán la mortandad de aves y quirópteros tanto migratorias como residentes, debido a la colisión con las estructuras (aerogeneradores), por esta razón se ha tomado especial atención en el desarrollo de programas de monitoreo de colisión de aves. En ese sentido, se tomó como estudio de caso el proyecto Parque Eólico Reynosa, al cual se aplicó un modelo simulación y con la finalidad

de observar el comportamiento de las tasas de mortandad de aves colisionadas en función de la capacidad instalada en Mega Watt por Año MW/A.

Objetivos

Determinar el potencial eólico en el estado de Tamaulipas.

Simular la tasa de mortandad de aves colisionadas del proyecto Parque Eólico Reynosa.

Metodología

Para determinar la superficie con potencial eólico económicamente viable en Tamaulipas, se consideró la información proporcionada por el Instituto de Investigaciones Eléctricas IIE, propuesta en el Taller Internacional Sobre Integración de Energía Eólica, 2013, Aprovechamiento Potencial para la Generación Eoloeléctrica. 2010. Dichas metodologías consisten en la medición de la velocidad del viento, en sitios elegidos *ex profeso* y procesados con el modelo numérico MM5 (Modelo Mesoescala de 5ª Generación). Asimismo, se consideró la superficie de injerencia económica ambiental propuesta por la COCEF, es decir la superficie de la franja fronteriza de 300 km para el estado de Tamaulipas.

La estimación de la tasa de mortandad se realizará siguiendo los criterios propuestos por Rodríguez y Tirsconia (2009); quienes citan a; Nicholson *et al.* (2005); Arnett *et al.* (2005); Arnett (2006); Stewart *et al.* (2006); Everaert y Stienen (2006) y de los expertos del Banco Mundial. Según estas fuentes, para calcular la tasa de mortalidad estimada en el área, los factores que pueden influir en los resultados de la búsqueda serían: área efectivamente relevada, eficiencia del observador y acción de los carroñeros.

La tasa de mortandad estimada (Me) se calculará con la siguiente función de transformación 1:

$$Me = (Ne) (Ca) (Ce)$$

Ecuación (1)

Dónde

Me = Mortalidad estimada

Ne = Número de cadáveres encontrados

Ca = Factor de corrección de área, y

Ce = Eficiencia de búsqueda.

Como estudio de caso, se consideró las características específicas del proyecto Parque Eólico Reynosa, que consiste en construir y poner en operación 78 aerogeneradores, el cual tendrá una potencia instalada de 234 MW. La energía producida por cada aerogenerador será conducida por una red de cables subterráneos de 30 kV y a su vez colectada en la subestación eléctrica del parque 30/138 kV, la cual contará con 5 transformadores de 50 MVA. Finalmente la energía eléctrica generada será conducida por una línea de transmisión hacia la subestación denominada Aeropuerto de la Comisión Federal de Electricidad CFE en Reynosa.

Resultados

De acuerdo a este análisis se calculó una superficie aproximada de 56,348 km², teniendo como marco de referencia la franja de los 300km que cubre al estado de Tamaulipas y conforme a la información proporcionada por el IIE 2013, definió cinco intervalos con capacidad potencial de viento en función del factor de planta FP, es decir; que dichos intervalos son de FP 20-25, 25-30, 30-35, 35-40 y más del 40 %. Ahora bien para hacer un cálculo que permita aprovechar al máximo este recurso eólico, desde el punto de vista de la inversión económica únicamente se consideró el 10 % de la superficie, la cual se estimó en 5,633 km².

Los resultados proporcionados por el IIE en materia potencial eólico y traducido en potencial instalable en MW, se estima para cada intervalo del factor de planta FP, considerando que por cada Km² se puede instalar hasta 3.044 MW. Esto significa que en Tamaulipas se tiene un potencial instalable de 17,152 MW y de energía potencial instalable de 39,527 GWh/año. Estos resultados confirman que el estado de Tamaulipas es quizás los de mayor potencial eólico en México y solo superado por Oaxaca, que en cuanto a desarrollo de infraestructura se encuentra muy avanzado.

La estimación de la tasa de mortandad calculada para un total de 78 aerogeneradores, se realizó en 7 escenarios considerando el número consecutivo de organismos muertos, es decir iniciando con la unidad, hasta un máximo de 50 organismos muertos, tomando en cuenta una campaña de monitoreo de 8 días y extrapolarse a 96 días del año. Los escenarios están basado en diversos resultados de estudios de colisión de aves y murciélagos, que van desde 0 a más de 14 por aerogenerador SEO (2012). Por lo tanto, los resultados arrojados por la simulación, suponiendo los siete escenarios se muestran en la Tabla 1 y Figura 1, donde se señala un ámbito de 0.34 como mínimo y un máximo de 18.84 de organismos colisionados por MW/año.

Tabla 1.- Tasa de mortandad estimada en un año de muestreo.

Escenarios	Tasa de mortandad (Me) Organismo/MW/año
1	0.34
2	1.82
3	3.55
4	7.4
5	10.6
6	14.4
7	18.84

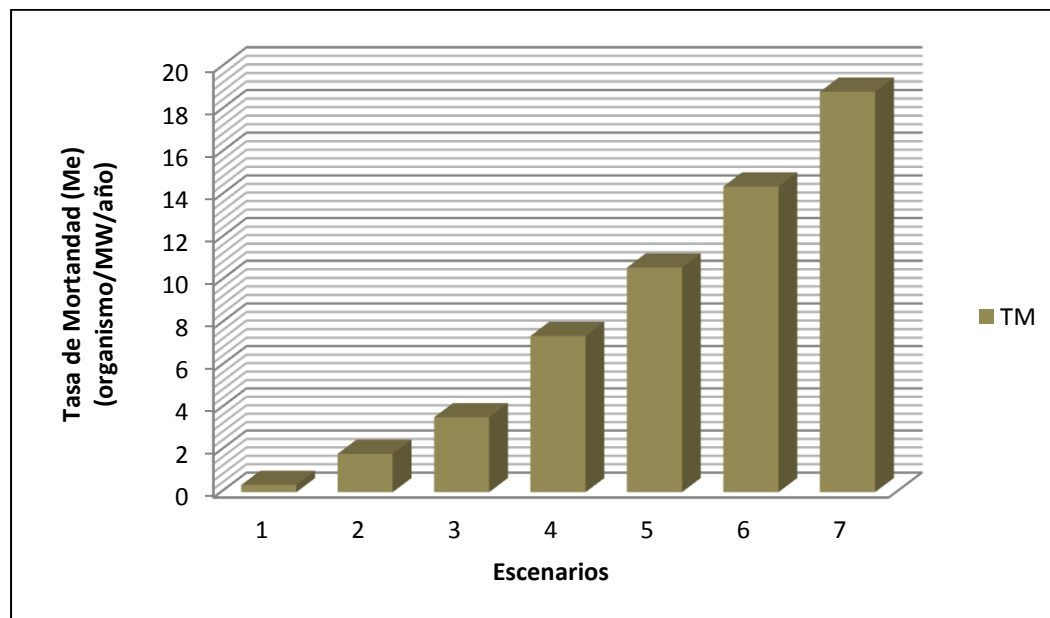


Figura 1.- Tasa de mortandad (organismo/MW/año), en 7 escenarios para el Parque Eólico Reynosa.

Los resultados mostrados en la Tabla 1, se puede observar que los resultados obtenidos en los 7 escenarios de tasas de mortandad máxima fue de 18.84 organismos/MW/año, están por debajo de 20 organismos/MW/año, lo cual se considera de nivel de bajo impacto a las poblaciones silvestres.

Conclusiones

Actualmente el estado de Tamaulipas cuenta con un potencial eólico quizás de los más importantes de México, sin embargo los resultados no son alentadores ya que en más de 10 años, se han ido desarrollando proyectos para la construcción y operación de nueve parques eólicos que en su conjunto requiere de una capacidad instalable de 1666.5 MW, dichos proyectos se encuentran de diferentes fases de desarrollo sin llegar a su consolidación como productores de energía renovable. En ese sentido se insta a las autoridades de los tres órdenes de gobierno a cumplir con la Estrategia Nacional de Energía 2013 – 2027.

En materia de impacto ambiental, tomando como ejemplo del estudio de caso del proyecto Parque Eólico Reynosa, cuando este entre en operación y de acuerdo con los resultados de las modelaciones en el cálculo de la tasa de mortandad de aves o murciélagos por Mega Watts por años (MW/año), en los siete escenarios analizados muestran un intervalo de la tasa de mortandad mínima y una máxima, que de acuerdo con la literatura especializada, se corroboró que dichos resultados se encuentran en el nivel bajo de impacto a las poblaciones tanto de aves como quirópteros (murciélagos).

Finalmente el proyecto contribuirá, en la reducción de más de 90 mil 976 toneladas de bióxido de carbono (CO₂), mil 442.4 toneladas de dióxido de azufre (SO₂) y 189.7 toneladas de óxidos de nitrógeno (NO_x) por año.

Referencias bibliográficas

- CRE (2013) Comisión Reguladora de Energía CRE capacidad de transmisión a los participantes de la temporada abierta al estado de Tamaulipas. Acuerdo A/009/2013.
- GAG (2012) Plan de monitoreo de aves y murciélagos Parque Eólico Ancud, Región de los Lagos Chile.
- GR (2013) Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018. Gobierno de la República.
- INTAVAN. Anteproyecto Administrativo del Parque Eólico Reynosa, México. 2010.
- IIE. Zonas de aprovechamiento potencial para la generación eoloelectrónica. 2010.
- IIE (2013) Taller Internacional Sobre Integración de Energía Eólica.
- Kent B. W. and Hamilton B.L. (2006) Monitoring of Bird and Bat Collisions with Wind Turbines at the Summerview Wind Power Project, Canada.
- LGCC (2014) Ley General de Cambio Climático. Cámara de Diputados. Diario Oficial de la Federación.
- LER (2013). Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética. DOF 07-06-2013.
- Morrison M. L. (2006) Bird Movements and Behaviors in the Gulf Coast Region: Relation to Potential Wind Energy Developments. NREL/SR-500-39572.
- SEO (2012) Directrices para la evaluación de impacto de los parques eólicos en aves y murciélagos (versión 3.0) SEO/Bird Life, Madrid, España. 117 pp.
- SENER (2012), Gobierno de la República. Iniciativa para el desarrollo de las Energías Renovables en México. Energía Eólica.
- SENER (2009) Gobierno Federal. Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México.
- SE (2013) Gobierno de la República. Energías Renovables. Unidad de Inteligencia de Negocios de la Secretaría de Economía.
- Rodríguez, E. y Tiscornia, G. (2009) Diagnóstico de las aves y mamíferos voladores que habitan en el entorno de la sierra de los Caracoles y el diseño de un plan de monitoreo. Administración Nacional de Usinas y Transmisiones Eléctricas. Uruguay.