

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

**CONVENIO ESPECÍFICO ENTRE
LA UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA – FACULTAD DE QUÍMICA
Y LA ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE COMBUSTIBLES, ALCOHOL Y
PÓRTLAND**

En la ciudad de Montevideo, entre, POR UNA PARTE: La **Universidad de la República – Facultad de Química (en adelante UdelaR)**, representada por su Rector, Dr. Rodrigo Arocena, y el Decano de la Facultad de Química, Dr. Eduardo Manta, con domicilio en la calle Isidoro de María 1620, de esta ciudad, Y POR OTRA PARTE: La **Administración Nacional de Combustibles, Alcohol y Pórtland (en adelante ANCAP)**, representada por el Presidente del Directorio, Lic. Raúl Sendic y el Secretario General, Dr. Miguel A. Tato Corbo, con domicilio en la calle Paysandú s/n esq. Avenida del Libertador Brigadier General Lavalleja, de esta ciudad, quienes suscriben el siguiente convenio:

PRIMERO.- ANTECEDENTES.

I. La UdelaR y ANCAP han suscrito un convenio general con el objetivo

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

de formalizar el apoyo a proyectos de investigación seleccionados como resultado de los llamados realizados en el marco de las Cuartas Jornadas ANCAP–UdelaR.

- II. En dicho marco fue seleccionado, en el llamado a proyectos de investigación posterior a las Cuartas Jornadas ANCAP – UdelaR, el proyecto denominado “Producción de biocombustibles líquidos por licuefacción hidrotérmica de residuos forestales”

SEGUNDO.- OBJETIVOS.

Por intermedio del presente ANCAP se compromete a otorgar a la UdelaR –Facultad de Química y ésta acepta un financiamiento no reembolsable de hasta un millón cincuenta y siete mil cuatrocientos cuarenta y seis con 01/100 pesos uruguayos (\$ 1.057.446,01) a fin de ejecutar el proyecto aprobado que se adjunta y que se tendrá como parte integrante del presente. En caso de producirse incrementos salariales en la UdelaR, podrá incrementarse dicho financiamiento en la proporción correspondiente. El mencionado financiamiento no reembolsable será abonado por ANCAP a la UdelaR – Facultad de Química en tres partes: 40% a la firma del convenio,

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

40% al inicio de la primera etapa del proyecto y 20% al aprobarse por parte de ANCAP el informe técnico final presentado. (ver Anexo 1) Para el caso de que ANCAP no se pronuncie sobre la aprobación del informe de referencia dentro del plazo de 45 días corridos, a contar desde la presentación del informe técnico final, el importe retenido deberá ser automáticamente entregado a la beneficiaria, al vencimiento del plazo mencionado.

TERCERO.-FECHA DE INICIO DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO Y VIGENCIA

La fecha de inicio de ejecución del proyecto será a los quince días de firmado el presente contrato y regirá hasta su completa ejecución, conforme al cronograma de actividades adjunto. La UdelaR se obliga a ejecutar el proyecto en el plazo máximo de veinticuatro meses, contados a partir de la fecha de inicio del proyecto. Ambas partes acuerdan que para el caso de que se produzcan demoras y/o suspensiones en las entregas del financiamiento acordado en el presente no imputables a la UdelaR se prorrogará automáticamente el plazo previsto para la ejecución del proyecto de investigación por el mismo período que haya insumido la demora o

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

suspensión.

CUARTO.- EJECUCIÓN FINANCIERA

La ANCAP, entregará a la UDELAR - Facultad de Química la totalidad del financiamiento en 3 pagos, de conformidad con el cronograma ya referido.

QUINTO.-MANEJO DE LOS FONDOS

Los desembolsos que realice ANCAP, quedarán condicionados a los siguientes requerimientos:

1. Que la UdelaR otorgue a ANCAP informes de avances.
2. Que del seguimiento que hace ANCAP del proyecto, surja que el avance de las actividades del mismo es concordante con el cronograma aprobado y los entregables sean conforme a lo esperado.
3. Según el avance y en conformidad de ambas partes se podrá redefinir

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

el alcance y cronograma iniciales del proyecto. En ese caso deberá existir una aprobación expresa de la Comisión de Seguimiento.

4. En caso de que, a juicio de ANCAP, se constate que no se cumple con lo establecido, la referida Comisión, solicitará el bloqueo de los desembolsos y la suspensión del proyecto, debiendo en este caso, la UdelaR, presentar una rendición de cuentas con comprobantes fehacientes conteniendo la referencia del proyecto.

SEXTO- DESEMBOLSOS

Los desembolsos se realizarán contra el cumplimiento de los avances previstos en cada período según el cronograma adjunto, que forma parte integrante del contrato.

SÉPTIMO.- OBLIGACIONES



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

La UdelaR se obliga a:

1. Cumplir con los objetivos específicos y generales del proyecto así como con la metodología y cronograma de actividades.
2. Entregar a ANCAP, al culminar el proyecto un informe final que recoja toda la información generada a través del mismo, sin perjuicio de los datos e informes parciales que durante su ejecución se reúnan y que deberán presentarse de acuerdo a la periodicidad estipulada.
3. A manejar con reserva toda la información referida al proyecto.

La ANCAP se obliga a:

1. Cumplir con los desembolsos comprometidos en las fechas pactadas.
2. Comunicar a la UdelaR quiénes serán los referentes del Proyecto por ANCAP.
3. Proporcionar toda la información pertinente, solicitada por UdelaR para el cumplimiento del proyecto.



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

4. A manejar con reserva toda la información referida al proyecto.

OCTAVO.- MODIFICACIONES AL PROYECTO

La UdelaR deberá solicitar autorización a ANCAP para toda modificación que proyecte realizar en la metodología y cronograma de actividades y de ejecución, así como las que puedan incidir en los objetivos del proyecto.

ANCAP podrá solicitar modificaciones en función de los avances del proyecto. La Comisión de Seguimiento podrá solicitar modificaciones en función de los avances del proyecto. Toda solicitud de modificación será evaluada y resuelta por la Comisión de Seguimiento.

NOVENO.- MORA

Queda pactada la mora automática de pleno derecho sin necesidad de interpelación judicial o extrajudicial alguna por un hacer o no hacer algo contrario a lo estipulado.



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

DÉCIMO.- INCUMPLIMIENTO

En caso de constatarse algún incumplimiento por cualquiera de las partes, la Comisión de Seguimiento será la encargada de evaluar el mismo, sin que el mismo tenga efecto vinculante para las partes al momento de solicitar la rescisión unilateral.

DÉCIMO PRIMERO.- RESCISIÓN UNILATERAL

Se pacta expresamente la rescisión unilateral a favor de la UdelaR y de ANCAP. Cuando cualquiera de las partes solicite la rescisión, la UdelaR deberá presentar los informes y rendiciones de gastos a ANCAP, pertinentes hasta la fecha. Ambas partes acuerdan que en caso de que se solicite la rescisión unilateral, la UdelaR no queda obligada a devolver las cantidades ya recibidas en cumplimiento del presente contrato ni los materiales o equipos que se hubieran adquirido a tal fin, ni ninguna otra suma por concepto alguno, siempre que se hubiera cumplido con lo estipulado en el cronograma que forma parte del presente contrato, y que las cantidades



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

entregadas se hubieran aplicado según lo estipulado en este contrato. ANCAP, se reserva la rescisión en etapas anteriores a la finalización, previo pago de la etapa culminada.

DÉCIMO SEGUNDO.- EQUIPAMIENTO E INVERSIONES.

Los equipos comprados e inversiones realizadas con cargo a este convenio podrán ser utilizados por ANCAP en el futuro previa coordinación con los responsables de los mismos. En la medida de lo posible se aspira a que personal de ANCAP se incorpore a los proyectos de investigación.

DÉCIMO TERCERO.- COMUNICACIONES

Todas las comunicaciones entre las partes referentes a este convenio se efectuarán por escrito y en forma personal, por telegrama colacionado, carta certificada con aviso de retorno o cualquier otro medio fehaciente, y se reputarán cumplidas cuando el destinatario las haya recibido en el domicilio denunciado en la comparecencia .-



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

DÉCIMO CUARTO.- DOMICILIOS

Las partes constituyen domicilios a todos los efectos legales a que dé lugar este contrato en los indicados como suyos en la comparecencia.

DÉCIMO QUINTO.- ARBITRAJE

En caso de que surjan diferencias entre las partes, tanto en la relación a la interpretación o aplicación de este contrato, como en cuanto a la ejecución del proyecto de investigación de que se trate, las mismas serán sometidas a consideración de una Comisión Honoraria integrada por representantes de ambas partes, sin perjuicio de las acciones judiciales que pudieren corresponder si no se lograra un acuerdo.

DÉCIMO SEXTO.- REFERENCIA



*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland
Directorio*

Las partes acuerdan que todo lo no establecido por el presente, se regirá por el convenio general suscrito por UdelaR –ANCAP relacionado en la cláusula primera de antecedentes.

Para constancia de lo actuado se suscriben tres ejemplares del mismo tenor en el lugar indicado en la comparecencia.

Por UdelaR, **19 AGO. 2013**

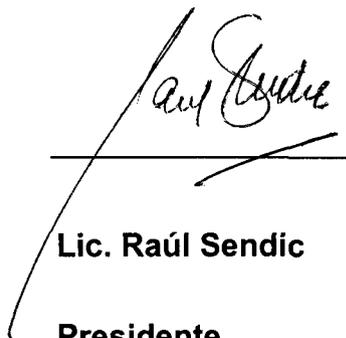


Dr. Rodrigo Arocena

Rector

UdelaR

Por ANCAP, 10/08/2013



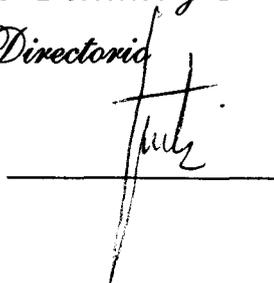
Lic. Raúl Sendic

Presidente

ANCAP

*Administración Nacional
de Combustibles Alcohol y Portland*

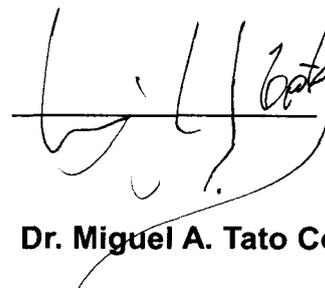
Directorio

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'E. Manta', written over a horizontal line.

Dr. Eduardo Manta

Decano

Facultad de Química

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. A. Tato Corbo', written over a horizontal line.

Dr. Miguel A. Tato Corbo

Secretario General

ANCAP

ANEXO 1 – CRONOGRAMA

Pago al inicio: Firma del Convenio 40%

Pago al inicio de la etapa 1: 40% (al inicio del mes 1)

Pago al final de la etapa 5: 20% (al final del mes 24).

Etapa	Mes de inicio	Mes de fin	Entregable	Pago
Etapa 1	1	6	Tablas de propiedades de las muestras de madera de eucalipto y pino a ser utilizadas como materia prima. Muestras acondicionadas a un tamaño uniforme.	Mes 0 al inicio: 40% Etapa 1: 40% al inicio
Etapa 2	7	12	Tabla de datos de rendimientos en las distintas fases y propiedades de las mismas en los primeros 32 ensayos.	No corresponde.

Etapa 3	13	18	Tabla de datos de rendimientos en las distintas fases y propiedades de las mismas en los segundos 32 ensayos	No corresponde.
Etapa 4	19	22	Tabla de datos de rendimientos en las distintas fases y propiedades de las mismas en los ensayos extra	No corresponde.
Etapa 5	23	24	Informe con las conclusiones finales del proyecto respecto a la influencia de las condiciones de operación encontradas para la obtención de biocombustible líquido. Incluye un balance de energía del proceso.	Final de la Etapa 5: 20%

Datos generales del Proyecto

Título del Proyecto PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS POR LICUEFACCIÓN
HIDROTÉRMICA DE RESIDUOS FORESTALES

Tema en el que se enmarca su proyecto Evaluación de parámetros de producción de biocomb. líquidos a partir de residuos forestales

Otro tema en el que se enmarca su proyecto

Primer palabra clave BIOCOMBUSTIBLE

Segunda palabra clave LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA

Tercer palabra clave RESIDUOS FORESTALES

Duración (meses) 24

A handwritten signature or set of initials, possibly 'Ht', is located in the bottom left corner of the page.

Fundamentación y antecedentes.

1. Descripción del problema a ser abordado y relevancia del mismo para ANCAP.

La propuesta se enmarca en uno de los temas señalados como de interés estratégico por ANCAP: la evaluación de parámetros de producción de biocombustibles líquidos a partir de residuos forestales.

Los **biocombustibles** son una fuente renovable de energía producidos a partir de materiales naturales y que pueden utilizarse como sustitutos de los combustibles derivados del petróleo. Los más comunes (etanol a partir de maíz u otros vegetales, biodiesel a partir de aceites vegetales) se producen a partir de materias primas para uso alimentario, lo que ha provocado una discusión acerca de la validez de la utilización de estas materias primas (y por ende la tierra donde se producen) para la producción de combustibles, en un mundo donde la escasez de alimentos es aún un serio problema (Demirbas, 2011).

Más allá de esta discusión, la posibilidad de utilizar otros materiales vegetales no utilizables en la industria alimentaria ha dado nueva vigencia a los procesos de producción de biocombustibles líquidos a partir de productos forestales.

Procesos térmicos. Uno de los procesos es la **pirólisis** rápida de la biomasa (fast pyrolysis), que ocurre a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Se produce un producto líquido combustible denominado bio-oil. Su contenido de agua, no separable por métodos tradicionales, es de 14 al 33 % (másico) y su poder calorífico es de 15-22 MJ/kg, más bajo que el de el fuel oil (43-46 MJ/kg) como consecuencia de la presencia de oxígeno.

A mediados del siglo XX se estudió el tratamiento de la biomasa en un proceso denominado **licuefacción hidrotérmica**, utilizando agua alcalina a 500K y obteniendo un líquido viscoso denominado biocrudo (aunque a temperatura ambiente el biocrudo típico es sólido, siendo su temperatura de fusión de alrededor de 80°C, según Demirbas, 2011) con 10-20% de oxígeno y un poder calorífico de 30-36 MJ/kg. El alto contenido de oxígeno con respecto al petróleo (que tiene un 1%) hace que el contenido de energía sea inferior (42-46 MJ/kg en el petróleo). Le da además una baja estabilidad térmica, menor volatilidad, mayor corrosividad y tendencia a polimerizarse con el tiempo.

Sin embargo, comparado al bio-oil de la pirólisis rápida, el biocrudo producido de la licuefacción hidrotérmica tiene mayor poder calorífico y menor contenido de agua aunque requiere mayores tiempos de residencia y una inversión mayor (Demirbas 2011).

El agua presente en la biomasa tiene un efecto negativo sobre la pirólisis, puesto que requiere una alta entalpía de vaporización (Akhtar y Saidina, 2011). Esto limita las opciones de la biomasa como materia prima y la economía general del proceso. En general, la licuefacción pirolítica utiliza biomasa con menos del 40% de humedad, lo que requiere un pretratamiento de secado (atmosférico, mecánico, solar).

En cambio, la licuefacción hidrotérmica permite manejar biomasa de alto contenido de agua, pues la humedad del material de partida no importa y el proceso da altos rendimientos de conversión y productos relativamente puros.

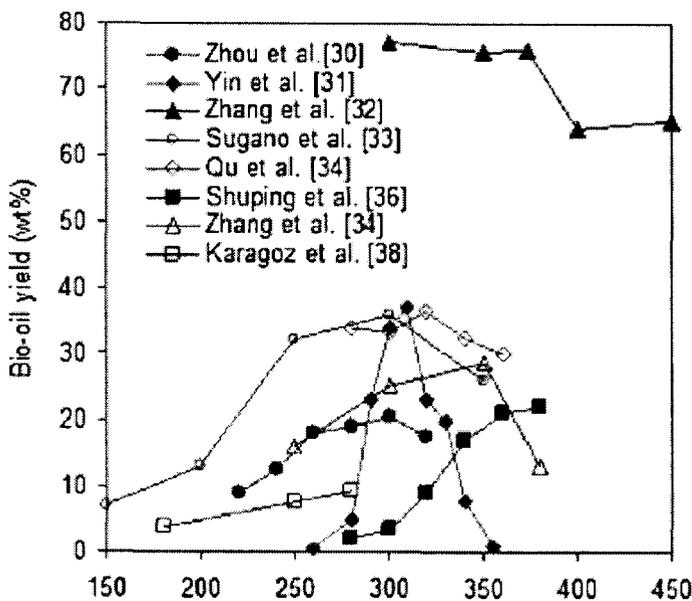
Licuefacción hidrotérmica

La licuefacción hidrotérmica consiste en el tratamiento de biomasa en presencia de agua, a temperaturas y presiones de moderadas a altas (250–550 °C; 5–25 MPa), y tiempos de reacción de 10 a 60 min (Akhtar y Saidina, 2011; Demirbas, 2011; Machado, 2010; Castro et al., 2008). Puede implicar el trabajo en condiciones sub o supercríticas. En estas

condiciones hidrotérmicas los solventes utilizados tienen alta densidad, buenos coeficientes de transferencia de calor y masa (similar a los de los gases) y rápida extracción. Una desventaja de las operaciones con fluidos sub/supercríticos es que en condiciones extremas puede producirse corrosión y exfoliación.

Desde el punto de vista del medio ambiente, se trata de una tecnología amigable. A diferencia de los peligrosos productos de la combustión (amoníaco, NO_x, SO_x), la oxidación hidrotérmica convierte los heteroátomos en subproductos inofensivos (CO₂, H₂O, N₂, algo de N₂O). El S, Cl y P se transforman principalmente en sus respectivos ácidos inorgánicos, neutralizables con una base adecuada. Sin embargo, la presencia de ácidos durante el proceso puede atacar el recubrimiento interno del reactor, por lo que se debe actuar en consecuencia, por ejemplo agregando una base débil junto con la biomasa de partida.

Durante la licuefacción hidrotérmica de la biomasa, se forman una fase oleosa (llamada a biocrudo o a veces bio-oil, lo que lleva a confusión con el proceso de pirólisis), una fase acuosa con orgánicos disueltos y una fase gaseosa rica en CO₂. La temperatura final de licuefacción, el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento de la biomasa, el tamaño de partícula de la biomasa, el tipo de solvente son importantes para la determinación del rendimiento en biocombustible y la calidad del producto (Akhtar y Saidina, 2011). Debido a que la bibliografía usa indistintamente los términos "bio-oil", "oil" y "biocrude" en esta propuesta se hará referencia al líquido combustible obtenido como "biocombustible".



La **temperatura** es el principal factor que influye sobre el rendimiento de líquido a partir de biomasa. Un ejemplo (partiendo de distintos tipos de hierbas y maderas blandas) se puede ver en la Figura 1. Por debajo de 280°C la ruptura de los componentes de la biomasa es incompleta y baja el rendimiento de biocombustible. A temperaturas altas se favorece la gasificación y la carbonización, por lo que se encuentra un rango óptimo de entre 300°C y 350°C, aunque es importante el tipo de biomasa de partida.

Figura 1. Rendimiento de biocombustible (indicado como "bio-oil") respecto a la temperatura. Según Akhtar y Saidina, 2011

El **tamaño de partícula** tiene efectos poco importantes, ya que la condición sub/supercrítica del agua ayuda a disminuir los efectos de la transferencia de calor. Un

Handwritten signature or mark.

tamaño de entre 4 a 10 mm parece ser adecuado, a fin de no incrementar los costos de molienda.

La influencia del **tipo de biomasa utilizada** es grande, puesto que los principales componentes (celulosa, hemicelulosa, lignina) reaccionan diferente a las variaciones de temperatura durante el proceso. En general, un alto contenido en celulosa y hemicelulosa y bajo en lignina da un mayor rendimiento en líquido. Por ejemplo, muestras de madera dura (cerezo) dan un mayor rendimiento en líquido que la madera blanda (ciprés). La lignina es difícil de degradar y aparece principalmente en la fracción sólida residual. Ejemplos de distintos tipos de biomasa y su composición se muestran en la Tabla 1

Tabla 1. Distintos tipos de biomasa y su composición (% en base seca). De Toor et al., 2011

Materiales lignocelulósicos	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina
<i>Maderas duras</i>			
Álamo blanco	49.0	25.6	23.1
Abedul europeo	48.5	25.1	19.4
Sauce blanco	49.6	26.7	22.7
<i>Maderas blandas</i>			
Abeto blanco	44.8	30.9	27.1
Pino Monterrey	41.7	20.5	25.9
Abeto Douglas	42.0	23.5	27.8
Eucalipto*	45.1	22.1	28.7
<i>Residuos agrícolas</i>			
Rastrojos de maíz	37.1	24.2	18.2
Bagazo de caña	39.0	24.9	23.1
Paja de trigo	44.5	24.3	21.3
<i>Otros residuos</i>			
Papel de diario	40-55	25-40	18-30
Residuos de cerdo	6.0	28	-
Pasto varilla (switchgrass)	45	31.4	12.0

* De DNETN, 2006

Por otro lado la temperatura máxima óptima para la obtención de biocombustible también parece aumentar con el contenido de lignina de la biomasa. El tipo de biomasa también afecta las propiedades físicas del líquido: a mayor densidad de la materia prima mejora la calidad del combustible (mayor poder calorífico y viscosidad, bajo contenido de oxígeno y de agua). Naturalmente, la diferente composición de la biomasa también origina combustibles de distinta composición, predominando los productos de descomposición de los componentes predominantes en la biomasa original.

En cuanto a la **velocidad de calentamiento**, tanto en la pirólisis como en el proceso hidrotérmico una alta velocidad favorece la fragmentación y así disminuye la formación de residuos sólidos carbonosos. Sin embargo, el efecto es menor en el caso del proceso

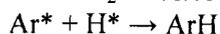
hidrotérmico, ya que la disolución y estabilización de los fragmentos producidos es mejor en agua caliente a alta presión. Bajas velocidades llevan al aumento de reacciones secundarias y así del rendimiento en carbón. Las reacciones secundarias también se hacen importantes a muy altas velocidades de calentamiento, llevando al predominio de productos gaseosos. En resumen, velocidades de calentamiento moderadas llevarían a los mejores rendimientos de biocombustible con buenos coeficientes de transferencia de calor. En bibliografía (Akhtar y Saidina, 2011) se reportan cambios de 63 a 76% en el rendimiento pero con variaciones de 5 a 140°C/min.

El efecto de la **relación de masa de biomasa a masa de solvente** es considerado clave. Se ha observado que una alta proporción de agua favorece la formación de líquidos y desfavorece la de gases, posiblemente porque un solvente más denso favorece la extracción de los fragmentos. Durante el proceso hidrotérmico, el solvente extrae de la biomasa componentes que mejoran la disolución de los fragmentos de biomasa.

El efecto de la **presión** es el siguiente: la presión alta hace que el proceso ocurra en una sola fase tanto en el caso subcrítico como en el supercrítico. Esto evita los altos intercambios de entalpía necesarios para el cambio de fase del solvente. La alta presión también aumenta la densidad del medio, haciendo que el solvente penetre más fácilmente en la biomasa, mejorando la disolución y descomposición. Sin embargo, una vez alcanzada la condición supercrítica la presión tiene poca influencia en el rendimiento en líquido ya que su influencia es mínima en las propiedades del fluido supercrítico.

Puesto que en condiciones supercríticas la velocidad de hidrólisis y descomposición es relativamente alta, en general se trabaja con cortos **tiempos de residencia** (del orden de 15 minutos). El incremento del rendimiento de biocombustible con el aumento del tiempo de residencia se reporta a bajas temperaturas (150°C), pero se reporta lo contrario para temperaturas mayores (250°C-280°C). Esto es atribuible al aumento de la probabilidad de reacciones secundarias con el aumento del tiempo de reacción, disminuyendo el rendimiento de líquido. Por otro lado, el tiempo de residencia afecta la composición del biocombustible, observándose que ciertos productos que se presentan con 60 minutos de reacción no se producen para 15 minutos.

La **presencia de gases reductores** estabilizan los fragmentos de la descomposición, aunque recientemente se ha visto que el efecto es menor (Demirbas, 2011). Los reductores inhiben la condensación, ciclación o repolimerización de radicales libres, reduciendo así la formación de residuos carbonosos. Por ejemplo, las siguientes reacciones muestran la estabilización de radicales originados a partir de lignina, produciendo compuestos líquidos componentes del biocombustible:



En vez del H₂ (opción costosa) puede utilizarse gas de síntesis (CO + H₂), vapor de agua, N₂, Ar, etc. Otra opción estudiada, que evita los problemas del burbujeo de gases a través del medio, es el uso de **solventes con características de donantes de hidrógeno**, como la tetralina u otros solventes (Li et al., 2009; Wang et al., 2007). El esquema de la Figura 2 muestra la liberación de átomos de H por un compuesto aromático

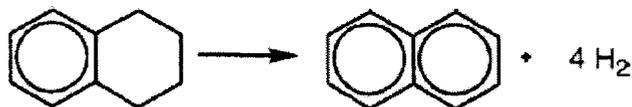


Figura 2. Formación de hidrógeno a partir de un compuesto aromático.

El **mecanismo de descomposición** de la licuefacción hidrotérmica puede explicarse a través de varios procesos paralelos. Uno de los principales propósitos de la licuefacción de la biomasa es la eliminación de oxígeno y las principales reacciones que tienen este efecto son la descarboxilación (pérdida de O como CO₂), que tiende a aumentar la relación H/C, y la deshidratación (pérdida de O como H₂O), que tiende a aumentar el porcentaje de C. Un esquema simplificado se puede ver en la Figura 3

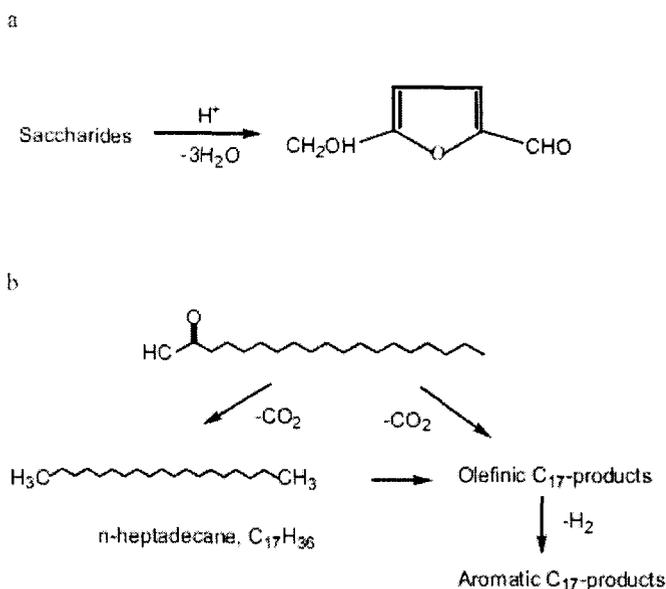


Figura 3. a) Deshidratación de sacáridos, b) descarboxilación simplificada de ácido esteárico a productos diesel

Otras reacciones importantes en la producción del líquido son la solvólisis (hidrólisis en el caso de que el solvente sea agua) y la despolimerización.

La principal función de la solvólisis es fragmentar la biomasa por sustitución nucleofílica o estabilizar los fragmentos resultantes; en este último caso se reduce la formación de carbón. Los productos hidrolizados y despolimerizados suelen sufrir reacciones secundarias, como condensación, deshidratación e isomerización.

El principal compuesto modelo estudiado para comprender el mecanismo de descomposición hidrotérmica de la biomasa es la celulosa. El proceso hidrotérmico rompe los enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares. El estudio de la descomposición de la celobiosa indica que se forman muy variados productos, los que además varían con la temperatura (de 300 a 375°C) y los catalizadores utilizados (K₂CO₃, zeolitas, Ni/SiO₂)
 Uso de **catalizadores** (Toor et al., 2011; Sinag et al., 2003). Es muy conocido el hecho de que la adición de sales alcalinas (Na₂CO₃, K₂CO₃) tiene un efecto positivo en los procesos hidrotérmicos, mejorando la gasificación, acelerando la reacción de desplazamiento del gas

Handwritten signature or initials.

de agua e incrementando el rendimiento de líquido. Un mecanismo propuesto implica la formación de formiato de sodio o potasio, que sería el verdadero agente de descarboxilación. Los catalizadores además aumentan el pH, inhibiendo la deshidratación de los monómeros de la biomasa. Un alto grado de eliminación de O bajo la forma de deshidratación (en vez de descarboxilación) puede dar lugar a compuestos insaturados que fácilmente polimerizan a carbón y alquitrán. Los álcalis se sabe que suprimen la formación de carbón y alquitrán. El uso de 0.235 M a 0.94 M en K_2CO_3 mejoró el rendimiento de líquido de 17.8 a 33.7% en el tratamiento hidrotérmico de biomasa leñosa a 280°C y por 15 min. En condiciones similares, se observó que las sales de K fueron más efectivas que las de Na, en el orden $K_2CO_3 > KOH > Na_2CO_3 > NaOH$. En otros estudios, se concluyó que el álcali acelera la reacción de desplazamiento del gas de agua, produciendo $H_2 + CO_2$ a expensas de CO y así introduciendo el efecto reductor del H_2 , lo que aumenta la calidad y el poder calorífico del biocombustible resultante.

El uso de catalizadores heterogéneos (Ni, Pd, Pt, Ni/Al₂O₃, Ru/TiO₂, ZrO₂) se centra principalmente en favorecer la gasificación de la biomasa.

El **análisis** del biocombustible se ha hecho mayormente a través de GC-MS (Hammerschmidt et al., 2011; Toor et al., 2011; Knezevic et al., 2010; Kumar, 2010; Karagöz, 2006 y 2005 a y b). Se identifican en la fase líquida orgánica más de 60 compuestos, incluyendo ácidos, derivados fenólicos, alcoholes y cetonas complejas. La investigación en el campo de los procesos hidrotérmicos ha sido intensa y se han construido **plantas piloto o de demostración** en varios países. Los distintos procesos piloto ensayados se muestran en la Tabla 2; se incluyen procesos con y sin el uso de catalizadores o agregado de H_2 .

Tabla 2. Resumen de las plantas de licuefacción hidrotérmica, a nivel piloto o de demostración, en marcha y a nivel mundial (Toor et al., 2011)

Proceso	Empresa/ Institución	Materia prima	Temperatura de licuefacción (°C)	Presión de licuefacción (MPa)	Escala de la planta	Rendimiento de biocombustible (%)
PERC	Pittsburg Energy Research Center (USA)	Chips de madera	330-370	20	-	53
LBL	Lawrence Berkeley Laboratory (USA)	Chips de madera	330-360	10-24	-	33
HTU	Shell Research Institute (Holanda)	Residuos domésticos, agrícolas, industriales, madera	300-350	12-18	100 kg/h húmedos. Planta piloto	-
DoS	HAW (Alemania)	Biomasa lignocelulósica (ej. Madera, paja)	350-500	8.0	5 kg/h semicontin uo. Planta de ensayo	-
STORS (USA)	EPA's Water Engineering Research Laboratory (USA)	Lodos de aguas residuales	300	-	30 kg/h de lodos	-
STORS	Organo Corp.	Lodos de aguas	300	10	5 ton/día de	38

ht)

(Japón)		residuales			lodos	
CatLiq*	SCF Technologies A/S (Dinamarca)	DDGS (granos de destilería con solubles)	280-350	22.5-25	20 L/h. Planta piloto	34
TDP, Thermal Conversion Process	Changing World Technologies (USA)	Grasas y restos de pavo	200-300	4.0	250 ton/día	-

La **comercialización** de esta técnica ha tenido dificultades por problemas inherentes al proceso. El contenido en materia seca en la biomasa debe ser suficientemente alto para asegurar una recuperación de energía alta y un alto rendimiento en biocombustible y para evitar que altos contenidos de orgánicos se pierdan en la fase acuosa. El manejo de esta fase acuosa residual, especialmente en el caso de biomasa muy húmeda, es uno de los temas a trabajar. Además, las propiedades del biocombustible producido deben ser tales que pueda ser almacenado por largo tiempo, bombeado y quemado sin producir corrosión en los equipos ni causar polución por su contenido de N o S. El proceso debe ser capaz de operar por largo tiempo a pesar del potencial problema de incrustación debido al depósito de sales o la formación de carbón. Las cenizas formadas deben usarse preferencialmente como fertilizante y el gas de proceso, con su potencialmente alto contenido en H₂ debe ser utilizado.

En resumen, la licuefacción hidrotérmico es una tecnología efectiva y probada para la producción de biocombustibles líquidos (Akhtar y Saidina, 2011). Es adecuada para un amplio rango de materias primas incluyendo biomasa húmeda e implica el uso de materiales de construcción resistentes a temperaturas y presiones altas, así como a la corrosión.

Residuos de industrias forestales

El otro aspecto en el proceso a considerar son los residuos forestales, materia prima de este proyecto. Si bien ANCAP ya estableció como estratégico el estudio de los mismos como materia prima para la producción de combustibles líquidos, es conveniente detenerse en algunos aspectos.

Los residuos de la cosecha de **monte** incluyen copa (hojas, ramas, ramillas), corteza, ramas mayores, y en el caso de pino trozas superiores. El actual protocolo indicado en el punto 2.4 del Código Nacional de Buenas Prácticas Forestales (Dirección General Forestal, 2004) plantea que estos residuos se dejen en el monte a efectos de devolver nutrientes al suelo, aunque el planteo no es taxativo. Parte de los mismos podrían usarse entonces con otros fines.

Un estudio nacional (González, 2008), restringido a montes para producción de celulosa, indica la existencia de residuos de distinta velocidad de degradación, por lo que aquellos residuos de menor velocidad de degradación serían más indicados para otros usos. Por otro lado, es posible considerar la devolución de nutrientes al suelo por otras vías y la utilización de los residuos (o parte de ellos) en otras aplicaciones, en la medida que la ecuación económica lo justifique o que existan otras razones para ello (por ejemplo una política energética de promoción de combustibles renovables de origen nacional).

En cuanto a los residuos de **aserradero**, al acumularse pueden provocar no sólo incendios (como los residuos de monte) sino también contaminación acuática y aérea, generación de gases de alto efecto invernadero (metano) y presencia de roedores y plagas.

Estos residuos tienen un inmenso **potencial energético** (DINACYT, 2005; DNETN, 2006 y 2005), ya que la quema directa de 1 kg equivale aproximadamente a 0.2-0.3 kg de petróleo. Tomando en cuenta la volatilidad del precio del petróleo y el hecho de que Uruguay lo importa en su totalidad, la utilización de fuentes alternativas de energía tiene gran importancia para el país desde el punto de vista económico y estratégico. Desde el punto de vista energético, se considera que la biomasa forestal, además, es la única no generadora de efecto invernadero, superando a los biocombustibles basados en alimentos. En la actualidad el método más utilizado para aprovechar esta energía, tanto en el sector doméstico como en el industrial, es la combustión directa de los biocombustibles sólidos, entre los que pueden incluirse la madera, residuos agrícolas, forestales y de industrias derivadas. Sin embargo, el uso energético directo de residuos de biomasa es dificultoso por su baja densidad y bajo poder calorífico, que encarecen el costo del traslado, y por los problemas ambientales de almacenamiento ya mencionados..

La más reciente **estimación del monto de residuos forestales** para Uruguay es la realizada por Faroppa (2010). En la misma, se estima que los residuos de aserraderos son más de 1.000.000 m³ por año (450.000 ton), en tanto los de campo oscilarían entre 1.2 y 1.8 millones de m³ por año (1.000.000 – 1.500.000 ton), estimación hecha para el período 2012 a 2020. No todo es disponible, sin embargo. Los actuales emprendimientos de **aserraderos** con el objetivo de generar energía eléctrica a partir de los mismos comprometen parte del total. Se mencionan proyectos en distinto grado de avance, como los de Weyerhaeuser, Urufor (BioEner), Fymnsa (Ponlar), Caja Bancaria, Liderdat y Fenirol, algunos de los cuales pueden encontrarse en la página

<http://www.cambioclimatico.gub.uy/index.php/news-feeds/proyectos-mdl/proyectos-aprobados->

Respecto a los residuos de **monte**, hay dificultades en la recolección de los mismos y es posible que las exigencias internacionales hagan obligatoria la permanencia de la corteza en el terreno cosechado (exigencia relacionada con el alto contenido de nutrientes de la corteza, su lenta liberación al suelo y el papel que ejerce de protección física del mismo). Si bien el informe es serio y detallado, sus conclusiones sin embargo no son cuantificadas. Por otro lado, el monto de los residuos de campo estimados en primera instancia parece ser bastante alto como para que sea estudiada su valorización.

Además, el propio informe afirma que los productores consideran la plantación de árboles con doble fin: energético durante las primeras cosechas y utilización para pulpa y papel en la cosecha final, como forma de simplificar el uso de madera y residuos con fines energéticos.

En esta propuesta se considerará entonces que, entre los residuos generados y la materia forestal cosechada con fines energéticos, habrá disponibilidad de material lignocelulósico para su uso en la producción de biocombustibles.

2. Objetivos generales y específicos.

Objetivo general: estudiar la producción de biocombustibles líquidos a partir de residuos forestales

Objetivos específicos: 1) Realizar ensayos hidrotérmicos controlados sobre muestras de residuos forestales. 2) Estudiar los rendimientos y características fisicoquímicas de los biocombustibles obtenidos y relacionarlos con los parámetros del proceso.

3. Estrategia de investigación y actividades específicas.

Estrategia de investigación

El número de variables que inciden en el proceso hidrotérmico es muy grande como para que la propuesta pueda cubrir las en su totalidad. Por ello, la propuesta busca un acercamiento al estudio del proceso. Así, se centrará en el estudio del componente principal de los residuos forestales, la madera descortezada, ensayándose eucalipto y pino. La corteza además se deja fuera del estudio por los distintos argumentos a favor de dejar la misma en el monte, ya mencionadas en los antecedentes. Se utilizarán muestras bien identificadas, homogeneizadas y caracterizadas con el fin de conocer a fondo el material de partida. Se realizarán pruebas de licuefacción hidrotérmica en un reactor con control y medida de temperatura y presión, adquirido con ese fin. Se aplicará para cada material de partida un análisis factorial con 4 variables: temperatura, tiempo de reacción, relación materia prima a solución y concentración del catalizador. Se deja fuera la velocidad de calentamiento por suponer que su influencia es pequeña, según los antecedentes vistos. Se elegirá como catalizador el K_2CO_3 , que según bibliografía es el que proporciona un mayor rendimiento en biocombustible líquido y se harán algunos ensayos con $KHCO_3$, catalizador que no ha sido reportado en la bibliografía. Los valores de los parámetros de operación, respetando el principio del análisis factorial 2^k , serán dos, uno máximo y otro mínimo (Kuehl, 2001). Eso determina un total de 16 (2^4) ensayos por material de partida (32 en total).

Se determinarán los rendimientos de cada fase y las propiedades de la fase sólida, de la fase líquida oleosa y el carbono orgánico total de la fase líquida acuosa. Se obtendrán muestras de la fase gaseosa y se analizarán por cromatografía gaseosa, a fin de evaluar su composición y poder calorífico. Se hará un estimativo de la estabilidad en el tiempo de una muestra de biocombustible y a una muestra seleccionada se le realizarán análisis complementarios en el Laboratorio de ANCAP. De los resultados se obtendrá una estimación de la influencia de los parámetros para la obtención de biocombustibles líquidos a partir de madera de eucalipto y pino descortezadas, a nivel de laboratorio, así como las propiedades de los mismos. Se hará además un balance energético del proceso.

Actividades específicas

3.1 Revisión bibliográfica y Obtención, acondicionamiento y caracterización de muestras

Se completará la revisión bibliográfica para ponerse al día con los últimos resultados en el área.

El equipo de trabajo cuenta con contactos con actores del sector forestal, con los que convendrá la provisión de madera de eucalipto y pino descortezadas, preferentemente proveniente de residuos forestales. Sobre los mismos se realizará análisis elemental (C, H, N, S) e inmediato (humedad, cenizas, volátiles y carbono fijo), densidad y determinación de poder calorífico inferior. Las muestras se molerán y tamizarán hasta obtener un tamaño de partícula uniforme y pequeño, para favorecer el proceso de penetración del solvente (4-10 mm según lo expuesto previamente). Los equipos a utilizar se detallan en el punto 6.

3.3 Realización de la primera tanda de ensayos hidrotérmicos variando distintos parámetros

Se adquirirá un reactor especial para alta presión, con control y medida de temperatura y de presión, con agitación y sistema de enfriamiento, con recubrimiento de acero especial Hastelloy C-276 para disminuir la corrosión debido a las condiciones de operación, de 500

mL de volumen (Pinkowska et al., 2011). Esta deberá ser la primera inversión a realizar a fin de poder comenzar los ensayos lo antes posible. Por esa razón se solicita que el aporte correspondiente a esta inversión se realice al comienzo del proyecto. Una vez se disponga del mismo se realizarán ensayos de prueba, para verificar su buen funcionamiento y familiarizarse con el equipo.

Teniendo en cuenta los antecedentes indicados previamente, los valores a utilizar en el análisis factorial, son: temperatura 300°C (adecuada para eucalipto según Sugano et al., mencionado en Akhtar y Saidina, 2011) y 350°C; tiempos de 0 y 15 min; relación de solución / materia prima 1 y 6; concentración de catalizador 0 y 1 M (Karagöz et al., 2006 y 2005). La presión queda fija en la presión de vapor de agua correspondiente ya que la temperatura es inferior a la temperatura crítica del agua (374°C); para 350°C es del orden de 163 bar. Se colocará aproximadamente 10 gramos de la materia prima molida y tamizada. La solución de catalizador se preparará con agua destilada. Se barrerá previamente con N₂ para eliminar el oxígeno y se calentará a 5°C/min y con agitación hasta alcanzar la temperatura final. Se enfriará luego a temperatura ambiente con el sistema incorporado del reactor.

En cada ensayo se recogerán las fases líquida, sólida y gaseosa (esta última descargándola en una probeta invertida llena de agua). Las fases condensadas se pesarán y se medirá el volumen de la fase gaseosa a presión atmosférica. Para la fase líquida se separarán las dos fases, acuosa y no acuosa y se pesarán. Si se separaran dos fases no acuosas (Hammerschmidt et al., 2011) se tomará la fase oleosa, de mayor viscosidad, como la correspondiente al biocombustible. Si fuera necesario se acidificará el líquido para favorecer la separación de las fases. Sobre la fase líquida oleosa y la fase sólida se determinarán las principales características fisicoquímicas desde el punto de vista de su uso como combustible: poder calorífico inferior, densidad, análisis elemental, análisis inmediato. Sobre la fase líquida acuosa se determinará el contenido de carbono orgánico total. La fase gaseosa se analizará por GC y se determinará su poder calorífico a partir de la composición hallada. (Karagöz 2005). También se medirá la potencia consumida en el proceso a efectos de realizar un balance energético global.

En esta primera etapa se realizará la mitad de los ensayos previstos (16), 8 con pino y 8 con eucalipto. Las condiciones de estos ensayos se elegirán de forma aleatoria, para minimizar los errores experimentales, como lo exige el análisis factorial (Ferré, 2003). A fin de obtener algunas conclusiones más rápidamente la elección de esos ensayos se basará en el análisis factorial fraccionado, que indica que se realice una mitad seleccionada de los ensayos, lo que permite llegar a ciertas conclusiones primarias sobre la influencia de las variables (Kuehl, 2001). En una segunda etapa se realizará el resto de los ensayos, completando el análisis factorial 2⁴.

3.4 Realización de la segunda tanda de ensayos hidrotérmicos variando distintos parámetros

Se realizará el resto de los ensayos, 8 sobre pino y 8 sobre eucalipto, completando las condiciones de operación elegidas. Con todos los resultados a la vista se realizarán algunos ensayos extra (máximo 10), repitiendo aquellos cuyos resultados se consideren dudosos o agregando ensayos que puedan tener un interés especial. Se estudiará el efecto del KHCO₃ como catalizador, eligiendo condiciones de reacción que se consideren buenas en base a los resultados obtenidos (máximo 10 ensayos). Sobre una muestra seleccionada por su mayor interés (alto rendimiento y/o calidad del biocombustible) se determinará la viscosidad cinemática, el contenido de agua por Karl Fischer y el punto de inflamación en los

Laboratorios de ANCAP. En una muestra de biocombustible se realizará además una estimación de su estabilidad en el tiempo, midiendo sus propiedades al inicio y luego al mes y a los dos meses.

3.5 Evaluación de los resultados y conclusiones.

En base a los resultados se determinarán los rendimientos de las distintas fases para cada condición de reacción. Se evaluará la calidad de biocombustible líquido obtenido en cada caso y se determinarán las influencia de los distintos parámetros (así como posibles interacciones entre ellos) en el rendimiento y las propiedades del biocombustible obtenido, a nivel de laboratorio. Se hará un balance energético del proceso a partir de todos los datos obtenidos. Se hará una estimación de la estabilidad de una muestra de biocombustible. Se realizarán informes de avance y un informe final. Se divulgarán los resultados a nivel de ANCAP y a nivel académico.

4. Personal docente asignado al proyecto (nombre, grado y dedicación proyectada semanal al proyecto).

Tanto en las extensiones o compensaciones para los/as integrantes del grupo como para los cargos a crearse¹, se deberá especificar y describir el perfil, las actividades y las tareas a realizar en el marco de los sueldos o porción de sueldos que serán financiados por el proyecto (deben incluirse todos los integrantes del equipo ya existentes en sus cargos actuales, especificando cuando corresponda el personal para el que se solicita extensiones horarias y/o dedicaciones compensadas).

Se solicita particular énfasis en la descripción del aspecto formativo de las actividades a efectuar por los docentes Grado 1 y 2.

- 1) Dr. Nestor Tancredi. Profesor Agregado de Físicoquímica (Grado 4, efectivo, con Dedicación Total). Dedicación proyectada: 15 horas semanales. Responsable del Proyecto.
- 2) Dr. Juan Bussi. Profesor Agregado de Físicoquímica (Grado 4, efectivo, con Dedicación Total). Dedicación proyectada: 5 horas semanales. Investigador, se dedicará principalmente a supervisar el análisis por GC de los gases y el análisis de carbono orgánico total de las fases líquidas.
- 3) Dr. Alejandro Amaya. Profesor Adjunto de Físicoquímica (Grado 3, efectivo, 40 hs). Dedicación proyectada 10 horas semanales. Investigador participante.
- 4) Lic. Andrés Cuña. Asistente de Físicoquímica (Grado 2, efectivo, con Dedicación Total). Dedicación proyectada 10 horas semanales. Investigador, participará en la realización de ensayos, análisis de los productos y elaboración de informes. Se formará en todos los aspectos relacionados con el uso de un reactor hidrotérmico y el análisis de combustibles, incluyendo GC..
- 5) Angie Quevedo. Ayudante de Físicoquímica (Grado 1, interino, 33 hs.). Dedicación proyectada 5 horas semanales. Ayudante de investigación, participará en la realización de ensayos, análisis de los productos y elaboración de informes. Se formará en todos los aspectos relacionados con el uso de un reactor hidrotérmico y el análisis de combustibles, incluyendo GC.
- 6) Jorge De Vivo. Ayudante de Físicoquímica (Grado 1, interino, 30 hs.). Dedicación proyectada 10 horas semanales. Ayudante de investigación, participará en la realización de ensayos, análisis de los productos y elaboración de informes. Se formará en todos los aspectos relacionados con el uso de un reactor hidrotérmico y el análisis de combustibles, incluyendo GC.

7) Cargo a crear: Ayudante Grado 1, 20hs. Perfil: estudiante avanzado de alguna de las carreras de la Facultad de Química, de preferencia con experiencia en proyectos relacionados con la producción y análisis de combustibles y con interés en desarrollar una tesis de Licenciatura o Postgrado. Participará en todas las tareas relacionadas: ensayos en reactor hidrotérmico, análisis de materia prima y productos, elaboración de informes. Las actividades desempeñadas ayudarán a su formación en el uso de un reactor hidrotérmico y el análisis de combustibles, incluyendo GC.

5. Cronograma de actividades/tareas a ser realizadas durante el proyecto*.

	Año 1				Año 2			
	Trim. 1	Trim. 2	Trim. 3	Trim. 4	Trim. 1	Trim. 2	Trim. 3	Trim. 4
1. Revisión bibliográfica y Obtención, acondicionamiento y caracterización de Muestras	—————							
2. Realización de la primera tanda de ensayos**			—————					
3. Realización de la segunda tanda de ensayos					—————			
Realización de ensayos extra							—————	
5. Evaluación final								—————

* Se consideran dos meses de interrupción por licencias (enero 2013 y enero 2014), en total 22 meses netos, y se considera que el proyecto comience en enero 2013.

Los ensayos de licuefacción se estima que tendrán una duración de algunas horas, pero la separación de las fases y los análisis de los productos demandará días, por lo que se estima que por semana se podrá realizar un ensayo, con sus correspondientes análisis. El cronograma indica que se realizarán 15 meses de ensayos, lo que aproximadamente representan 60 semanas. Por lo tanto se estima que se podrá hacer un máximo de 60 ensayos, cuando lo previsto en las actividades son $32 + 10 + 10 = 52$ ensayos.

** Se estima un plazo de 6 meses entre la compra del equipo y la recepción del mismo.

6. Descripción del espacio físico así como de los equipos y materiales disponibles para la realización del proyecto.

Las instalaciones incluyen 2 locales destinados a actividades de investigación, cada uno de ellos con un área cercana a 100 m². Los principales equipos del LAFIDESU son:

- Cromatógrafo de gases marca SRI, modelo 8600. Dicho equipo trabaja con una columna empacada, tiene un detector TCD en serie con un FID y además cuenta con una válvula manual para la inyección de gases. El mismo está comandado por un PC
- Cromatógrafo de gases marca SHIMADZU, modelo GC 14B. Este equipo dispone de dos puertos de inyección, trabaja con columnas empacadas, y cada canal tiene un detector TCD en serie con un FID. Dispone también de una válvula automática de inyección de gases. El equipo es comandado por un PC

- Generador de Hidrógeno marca PACKARD, modelo A8200. Produce hidrógeno de alta pureza para alimentar los detectores FID de los cromatógrafos y para otros usos
 - Compresor insonorizado para producción de aire comprimido marca TOSHIBA, modelo CSI-2LS2. Produce aire comprimido seco para uso principalmente en los cromatógrafos.
 - Líneas de gases (nitrógeno, argón, helio, oxígeno, aire) con controladores de flujo gaseoso Aalborg/Omega. Cilindros de CO y CO₂ puros.
 - Equipo de análisis termogravimétrico Shimadzu TGA-50 y análisis térmico diferencial Shimadzu DTA-50.
 - Reactor de digestión ácida Parr 4744, para 1800 psi y 250°C para reacciones hidrotérmicas (sin medida ni control de temperatura y presión)
 - Horno de carbonización Carbolite CTF 12/75 para temperatura máxima 1200°C
 - Bomba calorimétrica Parr 1341
 - Molino de cuchillas Retsch
 - Vibrotamizador Orto Alresa
 - Medidor de densidad aparente
 - Equipo para determinación de friabilidad marca "Erweka"
 - Sierra caladora de banco NEO SK 620
 - Equipo para determinación de agua con co-solvente
 - Equipo analizador de Carbono Orgánico Total, marca Sievers 800
 - Mufla FISHER Isotemp para hasta 1125°C, capacidad 1.26 ft³ y posibilidad de pasaje de corriente de gases por su interior.
 - Mufla con control PID de temperatura, para hasta 900°C
 - Estufa de vacío y estufas estándar de laboratorio.
 - Equipo volumétrico automático de adsorción Beckman-Coulter SA 3100
 - Sistema de vacío Vacuubrand model 510 para destilación y recuperación de solventes.
 - Espectrofotómetro Shimadzu UV-visible y Shimadzu visible.
 - Equipo de agitación a temperatura controlada (Shaker) Stuart Scientific SBS 30.
 - Baños termostatzados hasta 200°C y Baños de baja temperatura (-50°C – temperatura ambiente).
 - Termos para nitrógeno líquido.
 - Bombas peristálticas
 - Equipo para determinación de cinética de adsorción de gases, construido en vidrio pyrex, con bomba de vacío rotatoria y conexión a PC.
 - prensas de mano de hasta 16MPa
 - Potenciostato/Galvanostato modelo PAR 173, equipado con un coulómetro, modelo PAR 179 y un generador de funciones, modelo HP 3310B con rango de frecuencia desde 0.0001 Hz a 5 MHz.
 - Medidores de resistencia eléctrica (óhmetros)
 - Reactores de gasificación de biomasa y de catálisis
 - Balanza Analítica a la décima de mg. marca METTLER, modelo AE100, Peachímetros de laboratorio, Agitadores magnéticos con regulación controlada de temperatura, Materiales y reactivos básicos de laboratorio
- Otros equipos a los que se tiene acceso:**
- Equipo de Análisis Elemental Termo Scientific Flash 2000 (Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, UDELAR).
 - Espectrómeto FTIR, marca Bomem-Hartmam y Braun, Serie MB (Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, UDELAR)

- Difractómetro de rayos X Seifert – Scintag PAD II (Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Química, DETEMA, UDELAR) .
- Microscopio electrónico de barrido Jeol 5900 Low vacuum, con resolución máxima de 3 nanómetros, con EDS Vantage (Noran) con ventana Norvar para elementos livianos hasta el B (Fac. de Ciencias, UDELAR)

7. Estrategia de comunicación con ANCAP durante la realización del proyecto.

Se mantendrá un fluido intercambio de información con el Referente de ANCAP mediante informes, ya sea escritos o por otras vías, además de los informes formales que se requieran. Se realizará una presentación vía poster de los resultados o avances obtenidos en la reunión que CSIC y ANCAP convengan organizar.

8. Mecanismos de difusión de los resultados.

Se realizará una presentación oral del poster, ya mencionado en el punto 7. Con la anuencia de ANCAP y CSIC se publicarán los resultados en congresos nacionales o internacionales en el área de la energía y los biocombustibles. Asimismo se harán publicaciones en revistas internacionales con referato.

9. Resultados esperados e impacto de los mismos en ANCAP; beneficios esperados para el avance de las disciplinas del proyecto u otras.

Se espera lograr una primera aproximación a la viabilidad del proceso hidrotérmico como técnica para la obtención de biocombustibles líquidos a partir de residuos forestales nacionales. Dentro de los resultados esperados, está la determinación de las condiciones aproximadas en que se obtiene un mayor rendimiento de biocombustible y la calidad del mismo, a nivel laboratorio, y utilizando madera de eucalipto o de pino descortezada como materia prima. También se espera determinar las características y rendimientos de los otros productos, sólido y gaseoso, y su incidencia en el balance energético del proceso. Para ANCAP los datos obtenidos permitirán tener una primera idea de las condiciones técnicas que debería cumplir una planta piloto de licuefacción hidrotérmica a partir de residuos forestales y también sobre la viabilidad de la misma, tanto desde el punto de vista técnico como estratégico. En cuanto al avance en las disciplinas relacionadas el trabajo mostrará la forma en que evolucionan las propiedades del biocombustible con las condiciones de operación, y si existen o no interacciones entre los parámetros de operación, puntos que no están demasiado estudiados en la bibliografía. También se estudiará el efecto del KHCO_3 , catalizador sobre el que no hay referencias bibliográficas. Finalmente, el grupo de trabajo contará con un reactor para el desarrollo de líneas de investigación a altas temperaturas y presiones.

10. Referencias bibliográficas.

Akhtar, J., Saidina Amin, N. A. A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1615–1624, 2011

Castro V., A.A., L.I. Rodríguez & J. de J. Díaz V.: Esquemas de reacción para licuefacción y gasificación hidrotérmica de macromoléculas orgánicas. Una revisión. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 32 (125), 559-570, 2008.

Demirbas, A. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* 88, 17–28, 2011

Dirección General Forestal, Ministerio de Ganadería, Agricultura y Pesca. Código Nacional de Buenas Prácticas Forestales. MGAP, Primera Edición, Setiembre 2004. Descargable de la página [http://www.mgap.gub.uy/portal/hgxpp001.aspx?7,20,435,O,S,O,MNU:E;2;15:125;1;MNU:](http://www.mgap.gub.uy/portal/hgxpp001.aspx?7,20,435,O,S,O,MNU:E;2;15:125;1;MNU:;), accedida el 17/02/12.

Dirección Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (DINACYT), Ministerio de Educación y Cultura. El enorme potencial de la madera uruguaya, Boletín Noticias, Año VIII. Edición N° 253. Marzo, 17 de 2005, http://www3.dicyt.gub.uy/boletines_2005/Boletin%20253.html, página accedida el 17/02/12.

Dirección Nacional de Energía y Tecnología Nuclear, Ministerio de Industria, Energía y Minería. Montevideo, Uruguay. Generación de energía eléctrica a partir de la biomasa en Uruguay. La Dendroenergía. Octubre 2006

Dirección Nacional de Energía y Tecnología Nuclear (DNETN), Ministerio de Industria, Energía y Minería. Sector energético en el Uruguay, diagnóstico y perspectivas. Cap. 6 Energías alternativas, 2005. <http://www.carbosur.com.uy/archivos/Energias%20Alternativas.pdf>, accedido el 17/02/12.

Faroppa, C. Evaluación de la disponibilidad de residuos o subproductos de biomasa a nivel nacional. Consultoría de apoyo al Componente "Fortalecimiento de la estrategia Nacional Energética 2030". Energy Consulting Services. Ministerio de Industria, Energía y Minería, Dirección Nacional de Energía y Tecnología Nuclear, ONUDI. 21 de setiembre de 2010.

J. Ferré y X. Rius, Diseño factorial completo 2k. Técnicas de Laboratorio 25 (2003) 999-1004.

González Torres, Daniel Alejandro. Extracción y reciclaje de nutrientes por cosecha de Eucalyptus Globulus y Eucalyptus Maidenii. Tesis presentada como uno de los requisitos para obtener el título de Magister en Ciencias Agrarias Opcion Ciencias del Suelo, Facultad de Agronomía, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, 2008.

Hammerschmidt, A., Boukis, N., Hauer, E.; Galla, U., Dinjus, E., Hitzmann, B., Larsen, T., Nygaard, S., D. Catalytic conversion of waste biomass by hydrothermal treatment Fuel 90, 555–562, 2011.

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution. Bioresource Technology 97, 90–98, 2006.

Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84 (2005) 875–884

Kuehl, R. O. Diseño de experimentos. International Thomson Editores, México, 2ª edición, 2001.

Li H, Yuan X, Zeng G, Tong J, Yan Y, et al. Liquefaction of rice straw in sub and supercritical 1,4-dioxane-water mixture. Fuel Process Technol 90, 657–663, 2009.

Machado, C. Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe. OLADE- IICA, Agosto 2010.

Pinkowska, H., Wolak, P., Zlocinska, A. Hydrothermal decomposition of xylan as a model substance for plant biomass waste - Hydrothermolysis in subcritical water. Biomass and bioenergy 35 (2011) 3902-3912.

Sinag, A., Kruse, A., Schwarzkopf, V. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 . Ind. Eng. Chem. Res. 42 (2003) 3516-3521.

Toor S. S., Rosendahl L., Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. Energy 36, 2328 – 2342, 2011.

Wang G, Li W, Li B, Chen H. Direct liquefaction of sawdust under syngas. Fuel 86,1587–93, 2007.

lt