

Ciencia e Investigación

Primera revista argentina de información científica / Fundada en enero de 1945



**ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA:
PRESENTE Y FUTURO DE
BATERÍAS DE LITIO**

■ Ernesto Julio Calvo

**LA BIOMASA Y LA BIOENERGÍA
DISTRIBUIDA PARA EL AGREGADO
DE VALOR EN ORIGEN**

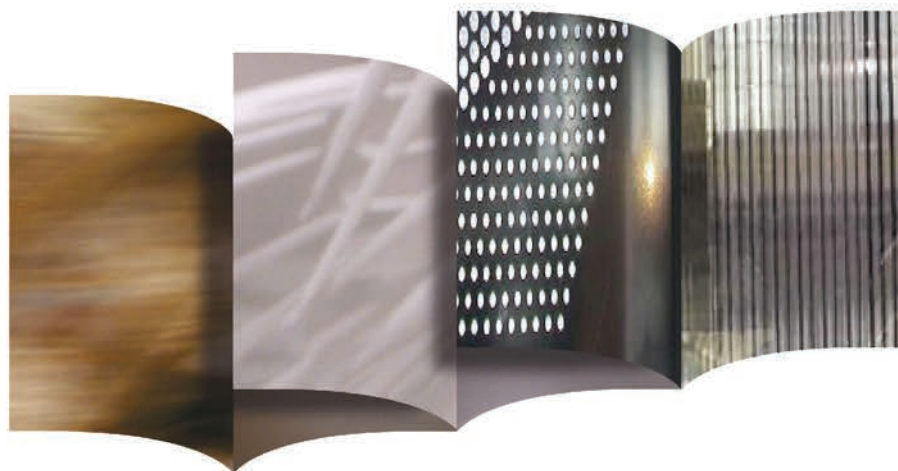
■ Bragachini, M; Saavedra, A;
Méndez, J.M; Mathier, D*;
Bragachini, M; Sosa, N.

**PRODUCTOS Y TECNOLOGÍAS
PARA EL IMPULSO DE
BIOCOMBUSTIBLES**

■ Selva Pereda

**HIDRÓGENO Y ENERGÍAS RENOVABLES:
ANTECEDENTES Y PERSPECTIVAS EN ARGENTINA**

■ Juan Carlos Bolcich



Desarrollo y gestión de proyectos científicos y tecnológicos innovadores

FUNINTEC es una organización sin fines de lucro creada por la Universidad de San Martín cuyo objetivo es promover y alentar la investigación, el desarrollo tecnológico y la transferencia de conocimientos a los sectores público y privado, sus empresas y en particular a las PyMES.

Dentro de los alcances previstos por la Ley de Innovación Tecnológica, funciona como vínculo entre el sistema científico tecnológico y el sector productivo.

CONTACTO:
www.funintec.org.ar

Fundación
Innovación
y Tecnología

FUNINTEC

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN



EDITOR RESPONSABLE

Asociación Argentina para el
Progreso de las Ciencias (AAPC)

COMITÉ EDITORIAL

Editora

Dra. Nidia Basso

Editores asociados

Dr. Gerardo Castro

Dra. Lidia Herrera

Dr. Roberto Mercader

Dra. Alicia Sarce

Dr. Juan R. de Xammar Oro

Dr. Norberto Zwirner

CIENCIA E

INVESTIGACIÓN

Primera Revista Argentina
de información científica.

Fundada en Enero de 1945.

Es el órgano oficial de difusión de
La Asociación Argentina para el
Progreso de las Ciencias.

A partir de 2012 se publica en dos
series, Ciencia e Investigación
y Ciencia e Investigación Reseñas.

Av. Alvear 1711, 4° piso,
(C1014AAE) Ciudad Autónoma
de Buenos Aires, Argentina.
Teléfono: (+54) (11) 4811-2998
Registro Nacional de la
Propiedad Intelectual
N° 82.657. ISSN-0009-6733.

Lo expresado por los autores o
anunciantes, en los artículos o
en los avisos publicados es de
exclusiva responsabilidad de los
mismos.

Ciencia e Investigación se
edita on line en la página web
de la Asociación Argentina
para el Progreso de las
Ciencias (AAPC)
www.aargentinapciencias.org



SUMARIO

EDITORIAL

Jornada de puertas abiertas sobre Energías Renovables en
Argentina

Susana Hernández 3

ARTÍCULOS

Almacenamiento de Energía: Presente y Futuro de Baterías de
Litio

Ernesto Julio Calvo 5

La biomasa y la bioenergía distribuida para el agregado de
valor en origen

**Bragachini, M; Saavedra, A; Méndez, J.M; Mathier, D;
Bragachini, M; Sosa, N.** 23

Productos y Tecnologías para el Impulso de Biocombustibles

Selva Pereda 33

Hidrógeno y energías renovables: antecedentes y perspectivas
en Argentina

Juan Carlos Bolcich 41

INSTRUCCIONES PARA AUTORES 69

*... La revista aspira a ser un vínculo de unión entre
los trabajadores científicos que cultivan disciplinas
diversas y órgano de expresión de todos aquellos que
sientan la inquietud del progreso científico y de su
aplicación para el bien.*

Bernardo A. Houssay

Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias

COLEGIADO DIRECTIVO

Presidente
Dr. Miguel Ángel Blesa*

Vicepresidente
Dra. Susana Hernández

Secretaria
Dra. Alicia Sarce

Tesorero
Dra. Lidia Herrera

Protesorero
Dr. Gerardo Castro

Miembros Titulares
Ing. Juan Carlos Almagro
Dr. Alberto Baldi
Dra Nidia Basso
Dra. María Cristina Cambiaggio
Dr. Eduardo Hernán Charreau
Dra. Alicia Fernández Cirelli
Dr. Alberto Pochettino
Dr. Carlos Alberto Rinaldi
Dr. Marcelo Jorge Vernengo
Dr. Juan Roberto de Xammar Oro

Miembros Institucionales:
Sociedad Argentina de Farmacología Experimental:
Dra. Graciela Noemí Balerio.

Sociedad Argentina de Hipertensión Arterial:
Dra. Ana María Puyó

Sociedad Argentina de Investigaciones Bioquímicas:
Dr. Luis Alberto Quesada Allué

Sociedad Argentina de Microscopía:
Dr. Raúl Antonio Versaci

Unión Matemática Argentina:
Dra. Ursula María Molter

Miembros Fundadores

Dr. Bernardo A. Houssay – Dr. Juan Bacigalupo – Ing. Enrique Butty
Dr. Horacio Damianovich – Dr. Venancio Deulofeu – Dr. Pedro I. Elizalde
Ing. Lorenzo Parodi – Sr. Carlos A. Silva – Dr. Alfredo Sordelli – Dr. Juan C. Vignaux – Dr.
Adolfo T. Williams – Dr. Enrique V. Zappi

AAPC

Avenida Alvear 1711 – 4º Piso
(C1014AAE) Ciudad Autónoma de Buenos Aires – Argentina
www.aargentinapciencias.org

* En uso de licencia

JORNADA DE PUERTAS ABIERTAS SOBRE ENERGÍAS RENOVABLES EN ARGENTINA



Susana Hernández

Presidente AAPC

shernand@df.uba.ar

Este número de Ciencia e Investigación completa la difusión de los materiales reunidos en ocasión de la Jornada de Puertas Abiertas destinada a la comunidad científica y al público en general, con el título **Argentina y su gente: energías renovables para y por argentinos**, organizada por la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC) en representación del Encuentro Permanente de Asociaciones Científicas (EPAC) que coordina desde 2013. Como explicamos en el Editorial de nuestro número anterior, que contiene cuatro de las excelentes presentaciones llevadas a cabo, debido al extraordinario volumen y a la calidad de los trabajos, decidimos publicar los manuscritos suministrados por los conferencistas y panelistas en dos volúmenes de Ciencia e Investigación.

Este volumen comienza con la contribución de Ernesto Calvo, quien describe el estado del arte de las baterías de litio, tanto primarias como secundarias o recargables, discute sus aplicaciones, hace referencia a las fuentes de obtención del metal más liviano a partir de roca y de salmueras continentales, y explica los diferentes métodos de extracción de litio. En particular, describe el método desarrollado en Argentina para la extracción sustentable de litio por medio de un reactor electroquímico que combina la selectividad de electrodos de tipo batería con energía solar. Juan Carlos Bolcich brinda un panorama del hidrógeno y su relación con las energías renovables, y narra los antecedentes en Argentina, a partir de la década del 70 hasta la fecha, en una decena de instituciones académicas y de investigación y desarrollo que, junto con la AAH (Asociación Argentina del Hidrógeno) fundada en 1996, han logrado, a escala de laboratorio y una planta experimental en Pico Truncado, ensayar motores, grupos electrógenos,

quemadores, pequeñas pilas de combustible pem, vehículos, compresores y electrolizadores, entre otros. Diego Mathier señala que si bien la Argentina presenta una marcada dependencia de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), por su disponibilidad de recursos naturales tiene un enorme potencial de producción de biomasa y de generación de energías renovables a partir de ésta; en este sentido, nos explica, la creación del programa RenovAR favoreció la instalación de proyectos de energías renovables en los últimos 2 años. Este trabajo describe la situación de nuestro país en cuanto a producción de biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás) y algunos proyectos de generación de bioenergía que se encuentran en funcionamiento. El volumen finaliza con la contribución de Selva Pereda, quien hace notar que en comparación con la energía fotovoltaica (FV) y la eólica, la bioenergía aborda un campo mucho más amplio. La cantidad de tecnologías desarrolladas para FV y eólica es reducida y la electricidad es su único producto, pero la producción de biomasa (agricultura y silvicultura) y su conversión por medios mecánicos, termoquímicos o por procesos biológicos y bioquímicos a una amplia gama de combustibles hace lugar a una gran variedad de aplicaciones, como la producción de alimentos, materiales y productos químicos.

Reiteramos entonces el agradecimiento a nuestros lectores por su interés en la revista Ciencia e Investigación y por su contribución para la difusión de la misma.

ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA: PRESENTE Y FUTURO DE BATERÍAS DE LITIO

Palabras clave: batería, litio, intercalación, oxígeno, azufre, salmuera, evaporítico, cal sodada.
Key words: battery, lithium, intercalation, oxygen, sulphur, brine, evaporation, lime soda.

Se describe el estado del arte de las baterías de litio, tanto primarias como secundarias o recargables en relación al almacenamiento de energía renovable intermitente. También se discuten las aplicaciones de las baterías de litio fundamentalmente en electrónica portátil, en electrificación remota y en vehículos eléctricos. Se hace referencia a las fuentes de obtención del metal más liviano a partir de roca y de salmueras continentales y, en particular, a los diferentes métodos de extracción de litio.

Se describe el método desarrollado en Argentina para la extracción sustentable de litio por medio de un reactor electroquímico combinando la selectividad de electrodos de tipo batería con energía solar.

The present status of the lithium batteries is described, primary and secondary or re-chargeable batteries with respect to intermittent renewable energy storage and the different applications of lithium batteries in portable electronics, remote electrification, and electric vehicles. Reference is made to the sources of the lightest metal from hard rock and continental brines, in particular to the different lithium extraction methods.

The method developed in Argentina to extract lithium in a sustainable manner by means of an electrochemical reactor is described, which combines the selectivity of battery electrodes with solar energy.

■ **Ernesto Julio Calvo**

INQUIMAE. DQIAyQF
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

E-mail: calvo@qi.fcen.uba.ar

Las energías renovables (solar, eólica, mareo-motriz, etc.) son intermitentes: Cuando no hay sol, cuando no sopla el viento es necesario almacenar la energía en forma química en baterías. La batería de ion-litio comercializada por Sony en 1991 cambió la forma en la que nos comunicamos con teléfonos celulares entre otros dispositivos de electrónica portátil. En los próximos 25 años, las baterías de litio probablemente cambien radicalmente la forma en que nos movilizamos en vehículos eléctricos.

Entre los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía encontramos las baterías primarias y secundarias (recargables) y los super-capacitores. Las baterías al-

macenan energía química transformando energía eléctrica en energía química en la carga y viceversa en la descarga. Mientras que en las baterías las reacciones electroquímicas convierten una energía en otra, los supercapacitores por su parte almacenan carga electrostáticamente en la doble capa eléctrica que se establece entre dos conductores de diferente conductividad eléctrica: electrónica (metal, carbón, semiconductor) y conductividad iónica en un electrolito (sal disuelta en un solvente polar). (Winter and Brodd 2004).

Es importante señalar algunas magnitudes relevantes en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica: voltaje, capacidad eléctri-

ca, energía, potencia, etc. La capacidad de una batería es la cantidad de carga eléctrica que puede almacenar, p.ej. 1320 miliampère hora (1320 mAh) en una batería de ion litio de un teléfono celular de 3,7 V (Volt) y 4,9 Wh (Watt.hora) de energía se refiere a la carga almacenada 1.320 mAh (4752 Coulombios, recordando que un mol de electrones es un Faradio ó 96.485 Coulombios, ó 26,8 Ah), 3,7 V el voltaje de la batería a circuito abierto o sea sin aplicar una carga o resistencia a la misma y 4,9 Wh la energía disponible (17,64 kJoul). La carga almacenada se relaciona con la masa del elemento activo a través de la ley de Faraday, p.ej. 1.320 mAh corresponden a 345 mg de litio metálico que cuando se transforman en iones li-

tio y pasan al electrolito liberan esa cantidad de carga. Una batería para una computadora portátil de 10 Ah, en cambio, requiere 26 g de litio, y para un auto eléctrico necesitamos unos 5 kg de litio en las baterías para 85 kWh con una autonomía de 160 kilómetros.

En 1869, 30 años antes del descubrimiento del electrón, Planté inventó el acumulador de plomo (con electrodos de plomo/sulfato de plomo y plomo/óxido de plomo) que permitió el éxito del automóvil a combustión interna con combustibles fósiles gracias a la ignición electrónica. Sin embargo, el acumulador de plomo tiene muy baja densidad de energía, otro concepto importante en baterías para vehículos eléctricos: La cantidad de energía por kilogramo de batería. El plomo es casi 30 veces más pesado que el litio. La energía disponible en una batería viene dada por la carga y el voltaje de la misma, p.ej. $1,32 \text{ Ah} \times 3,7 \text{ V} = 4,9 \text{ Wh}$.

Además, en el caso de un vehículo eléctrico se requiere potencia (medida en Watt) instantánea en el arranque, o sea el consumo del motor para alcanzar velocidad en un dado tiempo.

Podemos comparar la densidad volumétrica de energía (tamaño) y la densidad gravimétrica de energía (peso) (Tarascon and Armand 2001). Como se aprecia en la Figura 1 la evolución de las baterías (plomo ácido, níquel cadmio, níquel hidruro y diversas baterías de litio) cada vez más pequeñas y más livianas impulsadas por el desarrollo vertiginoso de la electrónica portátil (teléfonos celulares, tabletas, herramientas eléctricas, etc.).

Por ser el metal más liviano y por ser el elemento más electropositivo el litio es ideal para almacenar elec-

tricidad en forma química, tanto en baterías primarias como secundarias o recargables. En solventes no acuosos la ventana de potencial disponible es mayor que en medio acuoso por lo que la energía acumulada, (la capacidad de carga de la batería multiplicada por el valor medio del potencial) es muy alta y dada la baja densidad del litio la densidad de energía es muy alta. El desarrollo de baterías de ion litio comercializada en 1991 por Sony ha impactado fuertemente en la sociedad por el enorme desarrollo de la electrónica móvil (celulares, tabletas, etc.) y la posibilidad de vehículos eléctricos de gran autonomía dependerá del desarrollo de baterías de ion litio, y baterías avanzadas de litio-aire, litio-azufre, aún en etapa experimental.

El litio metálico reacciona con oxígeno formando diversos óxidos, con nitrógeno formando nitruro de litio y descompone el agua formando hidrógeno e hidróxido de litio. Dada la alta reactividad de litio en agua, no se puede medir su poten-

cial electroquímico en soluciones acuosas y debe obtenerse indirectamente, siendo $-3,040 \text{ V}$ vs. el electrodo normal de hidrógeno. Debe señalarse que el potencial del electrodo de litio depende fuertemente del solvente debido a la estabilización del ion litio por solvatación. (Brodd 2009). Así en la escala del electrodo normal de hidrógeno el potencial de Li^+/Li varía en solventes no acuosos utilizados en baterías de litio entre -2.906 en carbonato de propileno, $-3,237$ en dimetil sulfóxido, $-3,163 \text{ V}$ en dimetil formamida, etc. dependiendo de las propiedades donadoras del solvente como base de Lewis.

■ BATERIAS DE LITIO PRIMARIAS

El litio se utiliza como electrodo negativo en varias baterías de alta energía por su capacidad y alto voltaje. En electrolitos no acuosos orgánicos el litio metálico reacciona con el solvente y la sal para formar una capa delgada que impide que prosiga la reacción, la interfaz sólida

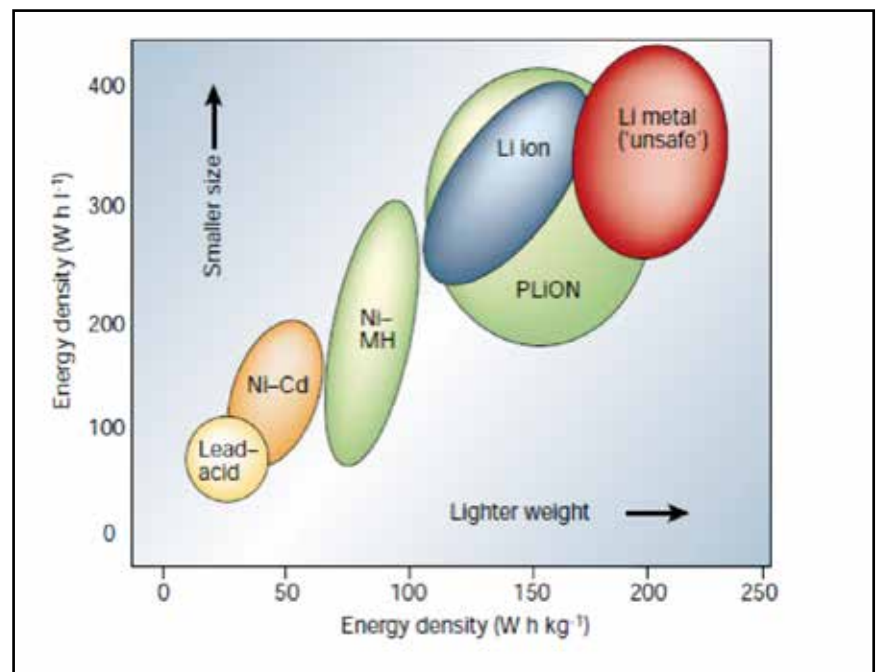


Figura 1: Densidad de energía volumétrica vs. densidad de energía gravimétrica para distintos sistemas de baterías. (Tarascon and Armand 2001).

de electrolito (SEI del inglés "solid electrolyte interface"), que es permeable a los iones litio pero no es conductora de electrones. (Etacheri, Marom et al. 2011). La formación de esta película protectora del litio en carbonatos de alquilo es la razón del éxito y seguridad de las baterías de ion litio.

Otra característica que influyó en el éxito de las baterías de litio es la capacidad del ion litio de entrar en estructuras cristalinas de diversos materiales dando lugar a la inserción o intercalación de iones en materiales en capas. Así, la intercalación de iones litio en grafito, LiC_6 , (Yazami and Touzain 1983) ha permitido contar con ánodos de litio seguros

y la inserción de iones litio en óxidos metálicos como V_2O_5 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , etc. introducida en 1980 por John Goodenough (Mizushima, Jones et al. 1980) condujeron a la invención de la batería de ion litio comercializada por Sony a partir de 1991. Esta batería ha permitido un vertiginoso desarrollo de la electrónica móvil con dispositivos cada vez más pequeños, de mayor capacidad y velocidad de carga como teléfonos celulares, cámaras, tabletas, computadoras portátiles, herramientas eléctricas, etc.

Las baterías primarias de litio se utilizan en nuestra vida diaria dado que el litio metálico tiene baja densidad ($0,535 \text{ g.cm}^{-3}$), alto potencial,

buna conductividad y facilidad para formar aleaciones. El litio metálico se utiliza como electrodo negativo (ánodo) en varias baterías de alta energía y alta densidad volumétrica y gravimétrica de energía.

En la Tabla I se comparan varias baterías primarias de litio con diferentes componentes, electrolitos, solventes, reacciones químicas, y potenciales. Las baterías primarias entregan corriente hasta que se consumen los materiales activos que en principio se encuentran con alto contenido energético y entregan la diferencia de energía libre con los productos finales en forma de trabajo eléctrico y calor.

Tabla I: Características de diferentes baterías de litio

Batería	Potencial	Cátodo	Ánodo	Solvente	Electrolito	Reacción
Li-S	1,7 V	FeS_2	Li	1.3-dioxalano, 1,2-dimetoxi-etano	LiI	$2\text{Li} + \text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{Li}_2\text{S}$ $2\text{Li} + \text{FeS} = \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$
Li- MnO_2	2,8 V	MnO_2	Li	PC, DME	LiClO_4 , LiCF_3SO_3	$\text{Li} + \text{MnO}_2 = \text{LiMnO}_2$
Li- CF_x	2,7 V	CF_x	Li	γ -butiro-lactona PC-DME	LiAsF_6 LiPF_6	$n\text{Li} + (\text{CF})_n = n\text{C} + n\text{LiF}$
Li- SO_2	2,8 v	C	Li	SO_2 , CH_3CN	LiBR	$\text{Li} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Li- SOCl_2	3,6 V	polímero	Li	SOCl_2	LiAlCl_4	$\text{Li} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 4\text{LiCl} + \text{SO}_2 + \text{S}$
Li- I_2	2,8 V	I_2 , Poly-2-vinilpiridina	Li	Electrolito sólido	P2VPy	$2\text{Li} + \text{I}_2 = 2\text{LiI}$
Li- $\text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$	3.2 V		Li	PC. DME	LiAsF_6	$7\text{Li} + \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11} = \text{Li} - \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$

En las baterías primarias se utilizan solventes no acuosos con muy bajo contenido en agua (< 20 ppm): p.ej. carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonatos alifáticos, butirolactona entre otros. Los electrolitos ionógenos más utilizados son LiPF_6 , LiClO_4 , bis(trifluorometan-sulfonil)imida de litio, (TFSI), LiAsF_6 , LiBF_4 en solventes no acuosos con conductividades específicas en el intervalo 10^{-2} a 10^{-3} S.cm^{-1} . Los parámetros importantes en los pares solvente orgánico-electrolito son la constante dieléctrica, viscosidad y el número donador electrónico del solvente definido por Gutmann en 1976 (Gutmann 1976). La conductividad de los electrolitos no acuosos es significativamente menor que la de los electrolitos acuosos por la formación de pares iónicos en solventes de baja constante dieléctrica por lo que disminuye el número de cargas eléctricas móviles en el electrolito. En la selección de los electrolitos deben tenerse en cuenta la estabilidad en un amplio intervalo de potenciales y temperaturas, alta conductividad iónica, baja o nula reactividad con el litio metálico en el electrodo negativo y los materiales del electrodo positivo como también los colectores de corriente (cobre y aluminio).

Entre las baterías que utilizan un electrodo positivo soluble, la batería de litio y cloruro de tionilo, SOCl_2 tiene un potencial más alto y tiene aplicaciones militares junto con la batería Li-SO_2 que funciona presurizada. La batería Li-I_2 en formato batería moneda es muy estable con una vida de más de 10 años y se utiliza en marcapasos. En la medida que se consume la batería una delgada película de LiI crece sobre el ánodo de litio aumentando la resistencia interna de la batería. La batería Li-FeS_2 tiene bajo potencial y compite con las baterías de Zn-C y las baterías alcalinas, tiene gran estabilidad

durante su almacenamiento y puede descargarse a mayor velocidad que las baterías alcalinas.

Las baterías de litio y dióxido de manganeso tiene un potencial a circuito abierto de 3.1-3.0 V y un potencial de descarga de 2.8 V entre -40°C y $+70^\circ\text{C}$ y tienen menor costo que las baterías de Li-CF_x . Las baterías de $\text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ se utilizan en desfibriladores cardíacos y puede entregar 1-2 Amperes en pulsos de 10 segundos.

■ BATERIAS DE LITIO SECUNDARIAS O RECARGABLES

Con el desarrollo de las baterías de ion-litio desapareció el problema de la recarga de electrodos de litio metálico (formación de dendritas, etc.). Estas baterías no usan litio metálico dado que tanto el electrodo negativo como el positivo son materiales de intercalación de litio (Scrosatti 2013). El electrodo negativo de grafito intercala iones litio tiene un potencial de 0.05 V vs. Li/Li^+ . El electrodo positivo es un óxido metálico que también intercala iones litio y su potencial depende del nivel de Fermi del material que viene determinado por la cupla redox del metal de transición.(Goodenough and Kim 2010).

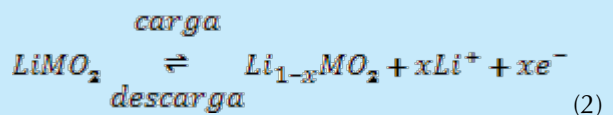
La primera batería de ion-Li fue desarrollada en Japón e introducida al mercado comercial por Sony en 1991 para teléfonos celulares y computadoras portátiles. La introducción de fuentes de poder peque-

ñas, livianas, compactas con alta energía reemplazó en pocos años las baterías recargables de Ni-Cd y Ni-MH de mayor tamaño y peso produciendo una revolución en la electrónica portátil que cambió hábitos de la población en los últimos 25 años. Estas baterías de ion Li son versátiles y prometen aplicaciones en el almacenamiento de energía y los vehículos eléctricos.

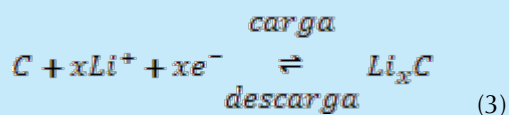
Los iones litio se intercambian entre ánodo y cátodo en un mecanismo conocido como mecedora "rocking chair" no existiendo litio metálico en la batería, lo que la hace más segura que las baterías que utilizan litio metálico.

Las reacciones de electrodo que ocurren en estas baterías son las siguientes,

Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



donde, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$.

Herold (Guerard and Herold 1975) demostró que el litio tiene la propiedad de intercalar en la estructura laminar del grafito, incorporando al ion litio que comparte electrones del material como átomo de litio eliminando la posibilidad del crecimiento de dendritas que pueden cortocircuitar la batería. El grafito es un material relativamente inerte compuesto por placas paralelas de grafeno con carbono sp^2 que interactúan entre sí por fuerzas de van der Waals y cada átomo de litio intercalado entre planos se

asocia con un anillo bencénico de seis carbonos. Cuando la estructura de grafito está totalmente cargada con litio, LiC_6 , el electrodo alcanza una capacidad de 372 mAhg^{-1} o 837 mAh.cm^{-3} .

La inserción reversible de litio en la estructura de grafito se conoce como intercalación y el grafito retiene su estructura en el proceso de intercalación/ desintercalación con una pequeña expansión/contracción de la estructura.

El litio se incorpora en el electrodo de grafito desde iones litio durante la primera carga de la batería con una capacidad inicial de $20\text{-}90 \text{ mAh.g}^{-1}$, durante ese proceso se forma la capa de electrolito conductora de iones litio o SEI sobre la superficie del grafito. (Etacheri, Marom et al. 2011)

Los iones litio se intercalan reversiblemente en el electrodo positivo en estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica LiMn_2O_4 , o los óxidos de estructura laminar LiCoO_2 y

LiNiO_2 . El primer material de electrodo positivo fue el LiCoO_2 por su alto potencial y capacidad aunque el cobalto es un metal escaso y costoso. Reemplazando parcialmente el cobalto con níquel ha permitido obtener materiales de electrodo positivo con mayor capacidad y menor costo.

La intercalación de iones Li^+ en la estructura cúbica espinela del LiMn_2O_4 se evidencia por el corrimiento de las reflexiones en un difractograma de rayos X. (Thurston, Jisrawi et al. 1996)

En 1997 Goodenough introdujo un nuevo material de electrodo positivo con la estructura olivina FePO_4 que permite la inserción de iones litio en canales unidimensionales con una leve variación de la estructura, un potencial de $3,45 \text{ V vs. Li/Li}^+$ para Li_xFePO_4 con $0 \leq x \leq 1$. (Padhi, Nanjundaswamy et al. 1997). Este material con componentes abundantes y de bajo costo es más estable respecto a los óxidos frente a los solventes orgánicos y dado que tiene un menor potencial de descarga

de $3, 2 \text{ V}$ es más seguro en baterías de ion-litio por su estabilidad química y térmica. Sin embargo dada su baja conductividad eléctrica debe utilizarse en forma de nano partículas recubiertas por una delgada capa porosa de carbón conductor, o dopando el fosfato de hierro con niobio o magnesio para disminuir su alta resistividad.

En los materiales de cátodo el litio no tiene ninguna actividad de oxidación o reducción, siendo el metal de transición quien cambia su estado de oxidación durante la intercalación/desintercalación de los iones litio que compensan carga en la red cristalina (Goodenough and Kim 2010). De modo tal, que el potencial de estos materiales en la escala de litio viene dado por la estructura electrónica del material.

Los electrolitos utilizados en las baterías de ion litio en solventes no acuosos incluyen carbonato de etileno (EC) combinado con carbonatos de alquilo tales como dimetil carbonato, dietil carbonato (DEC) y etilmetil carbonato (EMC) con sales

Tabla II: Producción de Litio en los países mayores productores en el período 2010-2015 en miles de toneladas métricas. Fuente: (Aranda Garóz 2016).

País/año	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Australia	49.205	66.530	68.127	67.594	70.708	71.320 (40%)
Chile	55.938	68.659	70.256	59.611	61.208	67.594 (38%)
China	21.023	22.035	23-951	25.015	12.242	11.709 (6,6%)
Argentina	15.701	15.701	14.370	13.306	17.032	20.225 (11,4%)

como LiPF_6 o LiBF_4 para aumentar la conductividad. También se utiliza LiBF_4 con LiBOB y aditivos específicos para secuestrar trazas de agua, o facilitar la formación de la película SEI. El uso de carbonatos es fundamental porque forman películas pasivantes en el electrodo negativo que son buenos conductores de iones litio y evitan la formación de dendritas dado que no conducen electrones. (Etacheri, Marom et al. 2011).

Las baterías de ion litio se arman en estado descargado y en la primera carga o formación de la batería el litio del electrodo positivo migra en el campo eléctrico al ánodo donde se intercala en el grafito y se forma la película superficial SEI al reaccionar el litio metálico con los carbonatos de alquilo. La reacción global de la batería es:



La película protectora SEI consiste en una mezcla compleja de productos insolubles de descomposición del electrolito. LiF , Li_2CO_3 , carbonatos de alquilo y litio, oxalato de litio, especies poliméricas oxigenadas y carbonato de etileno y litio.

■ BATERIAS DE LITIO AVANZADAS

La energía específica de una batería está dada por el producto de su capacidad específica en Ah/g multiplicada por el voltaje medio de operación; entonces la combinación del elemento más electropositivo, litio, con alguno de los elementos livianos más electronegativos como flúor, cloro, oxígeno o azufre permite obtener celdas de mayor densidad de energía. Podría lograrse una mayor densidad de energía con el sistema Li-F_2 con un potencial de 6 V, un peso equivalente de aproximadamente 19 g/eq. y una energía específica de aproximadamente 6.200 Wh/kg en base al peso de LiF . Sin embargo, los sistemas Li-F_2 y Li-Cl_2

son difíciles de implementar debido a la toxicidad y alta reactividad de los halógenos. En cambio, el oxígeno es abundante en la atmósfera (21%) lo que motivó el desarrollo de baterías de Li-O_2 tanto en medio acuoso como no acuoso, cuya química en medio no acuoso está dada por la reducción de oxígeno molecular y oxidación del litio metálico para dar peróxido de litio u óxido de litio insolubles en solventes orgánicos: (Choi, Chen et al. 2012, Bruce 2014, Burke, Pande et al. 2015) Las reacciones ideales de este sistema son la reducción de oxígeno en la descarga (ORR en inglés) y la evolución de oxígeno en la recarga (OER en inglés). El oxígeno no está presente en la batería cargada y la batería de Li-O_2 "respira" oxígeno de la atmósfera que se incorpora en el proceso de descarga como átomos de oxígeno que aumentan la masa de la batería en 32 g por mol de electrones (Faraday de carga) y por ende disminuye su densidad de energía progresivamente. En este sentido la batería de Li-O_2 se parece a una celda de combustible pero, en lugar de eliminar agua, el producto de la reacción es insoluble.

La densidad de energía teórica de esta batería, considerando sólo la masa de litio es asombrosa, 11.000 Wh/kg en base a las reacciones anteriores casi tan grande como la densidad de energía de un combustible fósil como la gasolina (13.200 Wh/kg). Si en cambio tenemos en cuenta la masa del cátodo al final de la descarga la densidad de energía es aproximadamente 5.200 Wh/kg en base a la formación de Li_2O . Sin embargo, el peróxido de litio, Li_2O_2 es el producto que se forma predo-

minantemente en el cátodo con una densidad de energía para la batería de Li-O_2 de aproximadamente 3.500 Wh/kg, que aún es alto para una batería recargable. (Christensen, Albertus et al. 2012).

La batería de Li-O_2 en medio aprótico fue introducida por Abraham y Jiang (Abraham and Jiang 1996) en 1996 y su descubrimiento fue casual como lo describe en "A brief history of non-aqueous metal air batteries" (Abraham 2008). Consiste en un electrodo negativo de litio metálico, un electrolito de sal de litio disuelta en solvente aprótico e impregnada en un separador (p. ej. Celgard) y un electrodo positivo poroso de carbón que "respira" oxígeno que difunde del aire en la estructura porosa (Fig. 2). Es extremadamente importante impedir que agua y nitrógeno y dióxido de carbono del aire ingresen al cátodo por su reactividad con el litio metálico y con los iones litio. De igual modo la formación de peróxido de litio insoluble y aislador electrónico puede taponar los poros de la estructura de carbón tridimensional impidiendo el intercambio de oxígeno en la carga y descarga.

En el ánodo de litio la formación de la interfaz de electrolito sólido (SEI) protege al metal activo litio de ulterior reacción con el solvente y sal del electrolito a la vez que debe tener buena conductividad de iones litio y ser un buen aislador electrónico. Cuando el solvente es carbonato de propileno o carbonatos de alquilo espontáneamente se forma esta película protectora; sin embargo los carbonatos de alquilo son susceptibles al ataque por intermediarios de la reducción de oxígeno como superóxido y peróxido de litio. (Bruce 2014).

En el esquema de la Figura 2 se muestra una batería de Li-O_2 don-

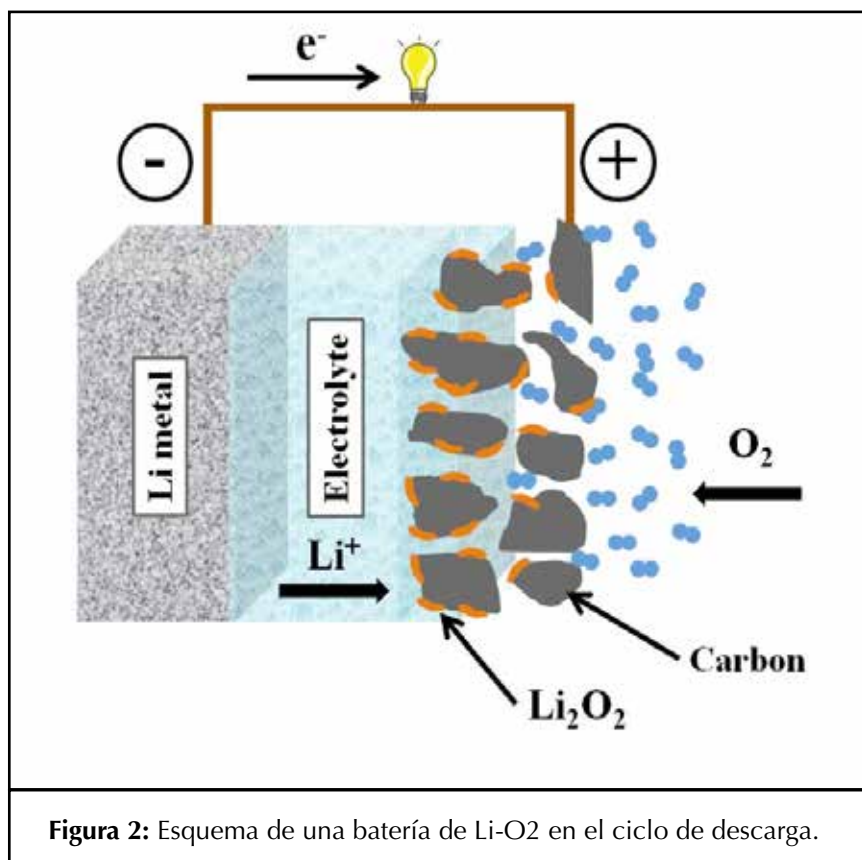


Figura 2: Esquema de una batería de Li-O₂ en el ciclo de descarga.

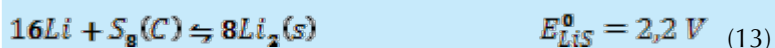
de del oxígeno del aire entra en la estructura carbonácea porosa del electrodo positivo donde toma electrones y se reduce a superóxido y peróxido con iones litio que migran desde el electrodo negativo a través del electrolito.

Las características del carbón poroso, área superficial, porosidad y estructura de poros, determinan la capacidad del cátodo carbón en mAh/g.

Hay dos aspectos que aún no han podido resolverse en las baterías Li-aire: La pérdida de capacidad en ciclos sucesivos de carga-descarga y el alto sobrepotencial de recarga debido a limitaciones cinéticas en el cátodo de oxígeno.(Bruce, Freunberger et al. 2012) El primer problema de pérdida de capacidad de carga se debe a reacciones espúreas que tienen lugar en el cátodo por la alta reactividad de las especies formadas en la reducción de

oxígeno, el radical anión superóxido y el peróxido de litio que pueden producir un ataque nucleofílico a los solventes y electrolitos y a la oxidación del carbón. A diferencia de las ecuaciones de la batería ideal, en la práctica se detecta evolución de CO₂ a partir de descomposición del electrolito y solventes y formación en el cátodo de Li₂CO₃, sales de litio de oxoácidos carbonados, LiF, etc. Esto es particularmente importante

Como alternativa a las baterías Li-O₂, se han propuesto baterías formadas por un ánodo de litio y un cátodo de carbono y azufre, con moléculas de S₈ que pueden reducirse a sulfuro de litio, Li₂S según la reacción global (Bruce, Freunberger et al. 2012):



en baterías donde la relación área de electrodo a volumen de electrolito es muy alta.

Otra consecuencia de la descomposición del depósito insoluble de

Li₂O₂ por reacción con el solvente es la formación de productos indeseados en el cátodo como Li₂CO₃ que aumentan el potencial de descomposición en la recarga a más de 4 V vs. Li/Li⁺ donde prácticamente ningún solvente es estable.(Marchini, Herrera et al. 2015) Se han examinado una variedad de solventes, carbonatos de alquilo, dimetilsulfóxido, éteres y ésteres que coordinan bien al ion Li⁺ por átomos de oxígeno de alta capacidad donadora de electrones, y todos ellos se descomponen siendo los éteres o glicimas los más estables. También se han ensayado líquidos iónicos cuyos cationes son también susceptibles de oxidación (Mozhzhukhina, Tesio et al. 2017) y además poseen alta viscosidad y baja conductividad eléctrica.

El desafío del desarrollo de baterías de Li-O₂ es la posibilidad de contar con fuentes de energía recargables para vehículos totalmente eléctricos con una autonomía que supere la de las baterías de ion-litio de 160 km. IBM ha iniciado un proyecto 500 para alcanzar una autonomía de 500 millas o sea 800 kilómetros entre cargas de la batería pero aún ningún sistema Li-O₂ ha alcanzado un número de ciclos de carga y descarga suficiente para hacerlo práctico y comercializable.(Girishkumar, McCloskey et al. 2010).

Con una densidad de energía de 2.567 Wh/Kg y 2.800 Wh/L y una capacidad de 1.167 mAh. El azufre es un material de bajo costo y abundante. Sin embargo el uso práctico de esta batería está aún limitado por

varios motivos, entre ellos la formación de polisulfuros que pueden difundir hacia el ánodo de litio reduciendo la capacidad y energía y el hecho que el azufre es un aislador eléctrico (conductividad electrónica 5×10^{-30} S/cm) que requiere contacto íntimo partículas de carbón (25-30% en peso) en el cátodo reduciendo la densidad de energía. Además, se destaca la inestabilidad del litio metálico en la interfaz electrodo-electrolito en esta batería.

Los polisulfuros que se forman en el cátodo, S_3^- , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , etc. son solubles en los solventes usuales como glicinas (éteres glicólicos como 1,2-dimetoxietano), 1,3-dioxolano y también en óxido de polietileno sólido. Estos polisulfuros tienden a difundir desde el cátodo durante la descarga resultando en pérdida de capacidad, disminuyen la movilidad iónica en el electrolito por aumento de la viscosidad y se reducen en el ánodo de litio. (Liang, Hart et al.

2015).

Recientemente se ha propuesto una estrategia para evitar la formación de polisulfuros utilizando partículas de Li_2S recubiertas de carbón preparadas por reducción carbotérmica de Li_2SO_4 sin prácticamente formación de polisulfuros a potenciales por encima de 2,5 V vs. Li/Li^+ . (Vizintin, Chabanne et al. 2017)

Un área en la que se prevé un gran desarrollo es el de las baterías totalmente orgánicas en particular para integrarlas en circuitos electrónicos con una vida útil tan larga como la del circuito mismo. El uso de materiales poliméricos conductores eléctricos permite además baterías de película delgada que pueden ser curvas.

Un ejemplo muy reciente de estas baterías avanzadas totalmente sólidas es la propuesta del grupo de J. Goodenough. (M. H. Braga, N. S.

Grundisha et al. 2017). Con el advenimiento de vidrios conductores de Li^+ o Na^+ como electrolito con conductividad catiónica $\sigma_i > 10^{-2}$ S cm^{-1} a 25°C y una entalpía de movilidad $\Delta H_m = 0.06$ eV, se ha diseñado una batería en la que ánodos de litio ó sodio metálicos mojan el vidrio conductor iónico que actúa como electrolito en una batería recargable totalmente de estado sólido. Durante la descarga, la celda deposita el metal de un ánodo de alta energía de Fermi en un cátodo colector de corriente de baja energía de Fermi. Como resultado se tiene una batería segura, de bajo costo, alta densidad de energía y largo ciclo de vida.

Se han informado serios accidentes con las baterías de ion-litio. (M. R. Palacín and Guibert 2016) Una batería es potencialmente una pequeña bomba porque almacena mucha energía en poco espacio y debe drenar altas corrientes muy rápido. Debido a que los materiales

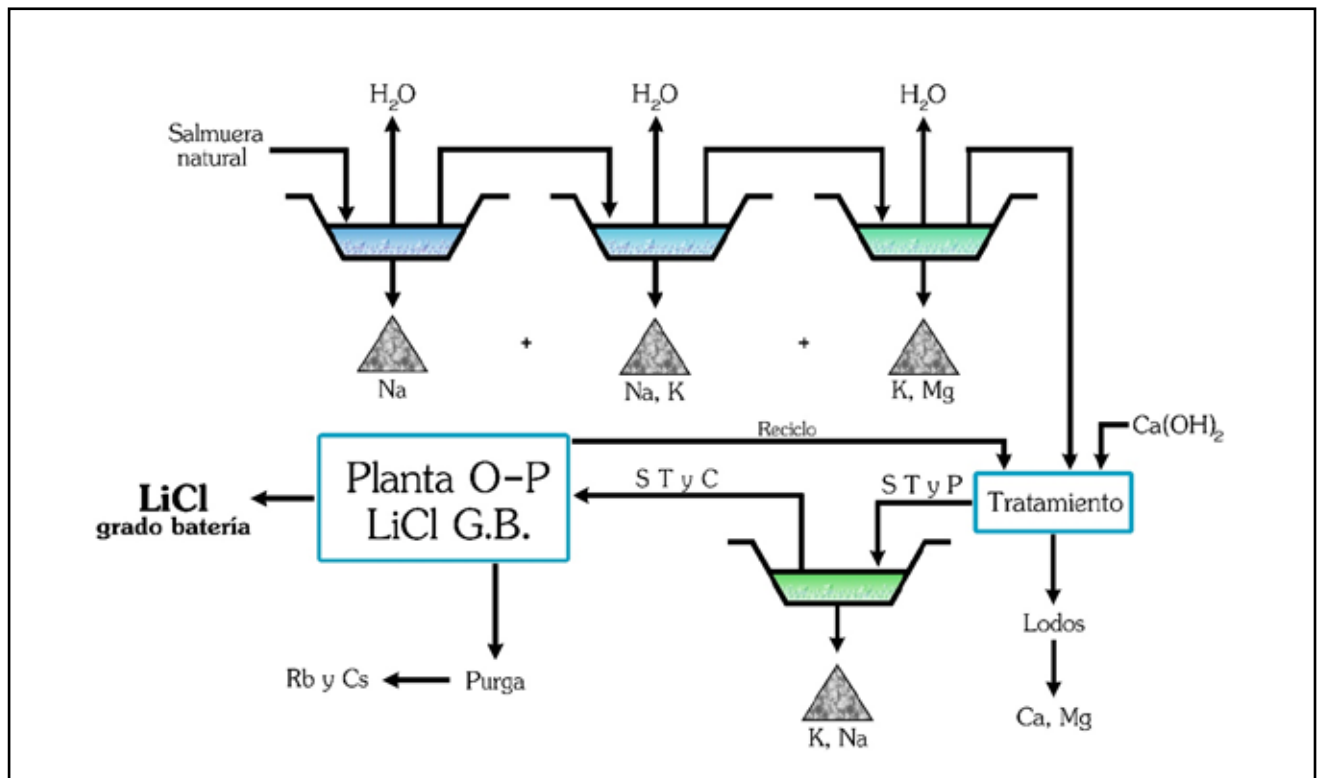


Figura 3: Esquema de pozas en el proceso evaporítico. Fuente Dr. D. Galli (Galli 2015).

orgánicos utilizados son inflamables si la batería no tiene una disipación adecuada de calor puede entrar en ignición. Para ello las baterías de ion litio cuentan con un circuito limitador de potencial y corrientes con control de temperatura.

■ EXTRACCIÓN SUSTENTABLE DE LITIO DE SOLUCIONES ACUOSAS.

Existe una gran expectativa que las baterías de litio van a posibilitar el almacenamiento de las energías limpias renovables por su alta densidad de energía. Sin embargo, dada la magnitud en la demanda de litio impulsada por los vehículos eléctricos la extracción de litio también debiera ser sustentable. Dada su alta reactividad el litio se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos en rocas como alúminosilicatos o como cloruro en salmueras. La extracción de litio en salares de altura en el "triángulo del litio" en Argentina, Bolivia y Chile se lleva a cabo por un método evaporítico que consiste en la recristalización fraccionada de diversos cloruros bajo la radiación solar y ulterior precipitación de carbonato de litio. Por ser un método lento con efectos sobre el frágil medio ambiente por pérdida de agua y generación de residuos químicos se han propuesto alternativas basadas en absorción ó extracción selectiva por métodos químicos y electroquímicos.

Desde su descubrimiento en 1817 por Arfvedson en Suecia en espodumeno y lepidolita en una mina de petalita, $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, se ha extraído litio de rocas mediante minería convencional: molienda, flotación, separación visual y magnética para llegar a concentrados de alrededor de 4-6% de Li_2O que luego se tratan en horno y extraen por química húmeda con ácidos seguida de purificación por precipitación

para eliminar impurezas de calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc. y concentración mediante resinas de intercambio iónico, evaporación, cristalización, carbonatación, electrodiálisis, etc. a fin de producir Li_2CO_3 , LiCl , LiOH y litio metálico (Tran and Luong 2015). (Fig. 3)

Por otro lado, gran parte de las reservas mundiales de litio (> 70%) se encuentran en el "Triángulo del Litio", una región en la cordillera de los Andes que abarca salares de altura en la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) (Christmann, Eric Gloaguen et al. 2015). En la puna Argentina se destacan los salares de Hombre Muerto (Catamarca), Olaroz-Cauchari (Jujuy) y Rincón (Salta) entre otros. Más del 78% de las reservas mundiales de litio en salmueras de alto contenido en litio se encuentra en esta región.

Los compuestos de litio de alta calidad se procesan de salmueras de salares de altura debido a su bajo costo. Sociedad Química y Minera de Chile (SQM). Foote Metal Corporation (FMC) y Albemarle (ex Rockwood Lithium) y Lithium Americas, operan en Sud América. Talison Lithium Ltd. en Australia procesa la mayor mina de concentrados de mineral litio de la mina Greenbushes en el oeste de Australia que corresponde al 70% de la producción global de litio a partir de rocas en 2012. Zimbabwe Bikita Minerals y compañías en China producen 10-15% del mercado de litio (Winter and Brodd 2004).

Una comparación de la producción de litio en miles de toneladas métricas de los mayores productores mundiales: Australia, Chile, China y Argentina se aprecia en la Tabla II para los años 2010 a 2015 según datos del Roskill Company Report 2016, donde Argentina ha pasado

al tercer lugar en 2014 superando la producción de China. De estos datos se proyecta hacia 2018 que la demanda no satisfecha comienza a crecer a partir de 2016 con el consecuente aumento del precio internacional de la tonelada de carbonato de litio de 6.000 a 15-20.000 dólares. Tabla III.

El libro "ABC del Litio Latinoamericano", recientemente publicado, compara el panorama del litio en Argentina, Bolivia y Chile desde el punto de vista socio-económico (Nacif and Lacabana 2015). Debe destacarse otro ensayo reciente "Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina" (Fornillo 2015) y el informe tecno-productivo de CIECTI "Industrialización del Litio y Agregado de Valor Local" (5).

En 1964 el entonces Subsecretario de Minería del gobierno del Dr. Arturo Illia, el Dr. Luciano Catalano publicó el libro "Boro, Berilio y Litio, una nueva fuente de energía" (Catalano 1964) en el que describió en detalle la distribución de estos elementos en todo el territorio de la República Argentina. En particular describió los salares de Hombre Muerto, Cauchari, Olaroz, Rincón, Centenario, etc. y las reservas de espodumeno en Córdoba.

En el prólogo dice Catalano "... Otorgamos al cuidado sagrado del pueblo de nuestra patria (...) todos sus inmensos recursos energéticos naturales (...) que poseemos en grandes reservas, propendiendo a su movilización económica industrial a total beneficio del engrandecimiento de la patria, propiciando la organización de empresas fiscales, porque la energía es el fundamento de la liberación política y económica de los pueblos soberanos si así los usan y defienden..."

Los salares de altura que contienen litio son depósitos continentales en cuencas endorreicas que no drenan al mar y son el receptáculo de aportes de sales que provienen de actividad volcánica y se acumularon como sedimentos evaporíticos y clásticos insolubles. El núcleo cristalino está impregnado de salmuera intersticial portadora de gran cantidad de sales de litio, sodio, potasio, magnesio, etc.

Es importante resaltar que cada salar tiene una química diferente y por lo tanto los métodos de extracción de litio deben adaptarse a la composición de las diferentes salmueras. En la tabla IV se compara la composición química de salmueras de varios salares en la región de la Puna, Atacama (Chile), Uyuni (Bolivia), Hombre Muerto (Catamarca), Cauchari y Olaroz (Jujuy), y Rincón (Salta). Aún, en un mismo salar difiere el contenido en litio en diferentes puntos donde se hacen perforaciones. Es importante señalar el alto contenido de magnesio en los salares de Atacama y Uyuni que dificulta la extracción por precipitación de carbonato de magnesio por lo que debe separarse por tratamiento previo de la salmuera con cal.

Existen dos caminos alternativos para extraer litio a partir de salmueras por evaporación solar o a

partir de rocas como espodumeno por molienda y lixiviado químico respectivamente. El primer método se aplica en Sudamérica en salares de altura en valles internos de la Cordillera de los Andes mientras que el Segundo se aplica en Talison Lithium Greenbushes en Australia Occidental, actualmente la mayor productora de litio. El proceso evaporítico es más lento pero tiene menor costo que la explotación de rocas conteniendo litio. Debe tenerse en cuenta que la química involucrada en estos procesos es relativamente simple, sin embargo tiene lugar en zonas desérticas a 3000-4000 metros de altura donde los ecosistemas son frágiles e involucran el procesamiento de miles de toneladas por año.

La extracción de litio de salares de altura se realiza actualmente por evaporación de salmueras por radiación solar y recristalización fraccionada de diferentes sales de Li, Na, K y Mg. Para ello se bombea la salmuera que se encuentra por debajo de la capa de sal en los salares de altura y se opera la evaporación en enormes piletas de baja profundidad llamadas pozas, p.ej. 30 cm de profundidad y centenas de metros de lado construidas al costado del salar y recubiertas por una lámina plástica unida por termo fusión. La velocidad de evaporación desde la superficie del líquido, 1,5 a 6 L/m²

por día depende de la composición química de la salmuera, en particular del contenido de magnesio, de la estación del año debido a las lluvias de verano y de las condiciones meteorológicas.

La superficie de evaporación es extremadamente extensa, p.ej. las pozas en Atacama, Chile cubren una superficie equivalente a 3000 estadios de fútbol. Tomando una concentración de litio de 1 g/L, cada tonelada de litio extraída representa la evaporación un millón de litros de salmuera, por lo que la pérdida de agua por evaporación no es despreciable más aún por tratarse de zonas desérticas. La operación para la extracción de 20.000 toneladas métricas de litio por año afecta la evaporación de la cuenca significativamente, por lo que es necesario desarrollar métodos alternativos.

A fin de obtener un líquido rico en litio de alta pureza se deben eliminar Ca, Mg, B, Fe, Al y trazas de otros metales (Rb, Cs, etc.) provenientes de las salmueras. Para ello, la primera etapa es la evaporación de la salmuera bajo radiación solar con la precipitación de sales simples como halita (NaCl), silvita (KCl) o bischofita (MgCl₂ · 6H₂O) y dobles como carnalita (KMgCl₃ · H₂O), silvinita (NaCl.KCl), etc. En una foto aérea del salar de Hombre Muerto se aprecian las pozas de variados co-

Tabla III: Proyección de la oferta y demanda mundial de litio entre 2012 y 2018 en miles de toneladas métricas. Fuente: (Aranda Garóz 2016).

103 x Ton	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Oferta	171	166	184	189	201	205	207
Demanda	164	171	180	188	204	229	258
Demanda no satisfecha	+7	-5	+4	+1	-3	-24	-51

lores que corresponden a diferentes etapas de la evaporación donde la coloración está determinada por coloides de diferentes cloruros dobles.

En una sucesión de pozas de evaporación secuenciales como se indica en el diagrama de la Figura 3 precipitan cloruros de sodio, sodio y potasio, potasio y magnesio debido a la solubilidad diferencial. Una vez alcanzada una concentración aproximada de 6% de LiCl se agrega cal para precipitar el magnesio y se puede eliminar el boro como éster de alcohol isopropílico por extracción por solventes con recuperación de los mismos por destilación. D. Galli ha descrito estos procesos en detalle en la patente de la empresa ADY que corresponde a la explotación del salar de Rincón en Salta (Galli, Humana et al. 2014, Galli 2015).

Luego del agregado de cal se separan Mg, Ca y B y el proceso puede seguir diversas alternativas según el compuesto de litio que se desee obtener: mediante el agregado de soda Solvay se precipita el carbonato de litio impuro que luego por inyección de CO₂ se convierte en bicarbonato de litio, que luego de filtración y calentamiento se obtiene Li₂CO₃ grado batería. Alternativamente por electrodiálisis de la solución concentrada de cloruro de litio se puede obtener LiOH.H₂O y LiCl de alta pureza. La empresa Simbol ha desarrollado un método que ha patentado para la purificación de LiOH por electrodiálisis de LiCl para obtener grado batería.

Alternativamente al proceso anterior puede tratarse la salmuera en columnas de resinas de intercambio que separan los contaminantes para luego agregar soda Solvay para obtener carbonato de litio de alta pureza. Debe señalarse que la elución y regeneración de las columnas conlleva a la formación de grandes

volúmenes de residuos líquidos.

El proceso de evaporación llamado cal-sodada (soda-lime) permite la eliminación del Mg y SO₄²⁻ por precipitación de sulfato de Mg y Ca que constituyen lodos contaminantes si bien pueden utilizarse para consolidar caminos en el desarrollo del salar o bien como material ignífugo de relleno para construcciones. El boro debe eliminarse por su efecto negativo en la obtención de litio metálico para lo cual se procede a extracción con solventes como 2-propanol que forma ésteres.

Con el método cal-sodada se obtiene Li₂CO₃ grado técnico (> 99,5%) que puede re-disolverse como bicarbonato soluble LiHCO₃ burbujeando CO₂, filtrar y por aumento de la temperatura eliminar CO₂ y precipitar el carbonato de litio grado batería (> 99,9%), con reciclado de CO₂. El cloruro de litio puede llevarse a alta pureza por re-disolución en isopropanol que debe destilarse para recuperar el solvente. También el carbonato de litio puede disolverse en HCl y tratarse en columnas de intercambio iónico para obtener LiCl de alta pureza. Finalmente el litio metálico se obtiene por electrólisis de una mezcla eutéctica fundida de KCl-LiCl a unos 400 °C bajo atmósfera de argón.

El uso de solventes más caros que el agua es costoso por lo que deben recuperarse por destilación que aumenta los costos en energía por lo que debe evaluarse cuidadosamente su incidencia en el costo del producto final.

Salares de alto contenido en Mg como Atacama y Uyuni presentan un problema por la floculación del hidróxido de magnesio durante la precipitación con cal. En esos casos es conveniente la remoción inicial del magnesio por precipitación con Ca(OH)₂ antes de la etapa de concentración por evaporación bajo radiación solar. En salares de alto contenido en magnesio se prefiere la ruta por sulfatos en lugar de cloruros.

Se ha considerado el efecto de la devolución de salmuera agotada al salar con modificación de la relación de ion litio a otros iones que puede comprometer la recuperación futura por ejemplo por variación de la relación Mg/Li cuando se procesan grandes volúmenes. Además, dada la complejidad del sistema hidrológico es difícil predecir el efecto de la devolución de salmuera agotada sobre el equilibrio hídrico y los ecosistemas. Entre los procesos evaporíticos algunos no tienen salmuera residual.

La recuperación selectiva de litio a partir de salmueras con un contenido menor al 1% en presencia de altas concentraciones de otros iones alcalinos y alcalino térreos es actualmente un objetivo industrial. Los procesos por evaporación se basan en solubilidad diferencial de sales de litio en soluciones concentradas de las salmueras, o sea recristalización fraccionada. Alternativamente se han diseñado procesos químicos y electroquímicos selectivos a la re-

Recientemente se ha propuesto un método rápido basado en la precipitación de fosfato de litio, Li₃PO₄ poco soluble (0,39 g/l) por tratamiento de salmueras con ácido fosfórico; luego se trata el fosfato de litio insoluble con cal para formar hidroxiapatita muy insoluble y recuperar hidróxido de litio soluble.



cuperación de cloruro, hidróxido o carbonato de litio de alta pureza que buscan reducir los tiempos de proceso y disminuir el impacto ambiental por pérdida de agua y formación de residuos ambientalmente nocivos.

que los métodos evaporíticos, sin embargo debido a que utiliza ácido fosfórico, que si bien se recupera, puede dejar residuos de fosfatos de magnesio y calcio en forma de lodos contaminantes.

Se ha estudiado extensamente

En este proceso el ácido fosfórico se recupera por tratamiento de la hidroxiapatita con ácido sulfúrico con formación de sulfato de calcio hidratado (yeso) que tiene aplicaciones en construcción:



Este método ha sido patentado por la empresa siderúrgica coreana Posco (Chon, Chang Lee i. et al. 2015) quienes han instalado una planta piloto en Cauchari, Jujuy en 2015. El método no procesa salmueras por evaporación por lo que es significativamente más rápido

ppm) y agua de mar (0.125 ppm) utilizando adsorbentes como MnO_2 , TiO_2 , hidróxido de aluminio, etc. La captación de litio en estos sistemas depende de la intercalación de iones litio en redes no estequiométricas de estos óxidos con una capacidad que varía con el tipo de adsorbentes

en 3-35 mg/g. Cuando se extrae de soluciones ricas en iones litio como las salmueras (> 5 mg/L) se pueden lograr captaciones de > 20 mg/g. En ciertos casos existe co-inserción de otros iones presentes en las salmueras como Mg, Na, K, Ca, etc.

la adsorción selectiva del litio contenido en salmueras (300-1000

El óxido de manganeso se ha estudiado como adsorbente en variadas matrices como tamices iónicos de MnO_x con posterior recuperación de litio por lixiviación con ácido para dar por ejemplo $Li_{0.15}H_{0.76}Mg_{0.40}Mn^{III}_{0.08}Mn^{IV}_{1.59}O_4$. El óxido de estructura cúbica espinela $LiMn_2O_4$ puede incorporar 38 mg/g para dar $LiMn_2O_4$ por intercalación en la red cúbica. Esta alternativa ha sido evaluada por investigadores coreanos en Uyuni (Bolivia), sin embargo la estabilidad del óxido en columnas de lixiviado no fue suficiente para el proceso en escala industrial. Por tratamiento ácido que reemplaza al

Tabla IV: Composición química media de distintos salares argentinos comparados con los salares de Atacama en Chile y Uyuni en Bolivia, en g%. Fuente: (Bravo 2016).

	Atacama	Uyuni	Hombre Muerto	Cauchari	Olaroz	Rincón
Na	7,60	8,75	9,79	9,55	9,46	9,46
K	1,85	2,72	0,617	0,47	0,656	0,66
Li	0,150	0,035	0,062	0,082	0,033	0,033
Mg	0,98	0,65	0,085	0,131	0,323	0,303
Ca	0,031	0,046	0,053	0,034	0,059	0,059
Cl	16,04	15,69	15,80	14,86	18,06	16,06
SO ₄	1,65	0,85	0,853	1,62	1,015	1,015
B	0,064	0,020	0,035	0,076	0,040	0,040
K/Li	12,33	20,57	9,95	9,04	20,12	1,220
Na/Li	50,6	250	158	116	286	286
Mg/Li	6,53	18,6	1,37	2,52	9,78	9,29

ion litio por protones en la estructura cristalina durante la elución se produce la disolución del óxido mixto y se eluyen otros iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

Se ha prestado atención a rocas que pueden captar litio en la corteza terrestre como sistemas modelo para la adsorción y absorción de litio en sus estructuras. Por ejemplo la gibsita, un mineral de hidróxido de aluminio se ha estudiado en detalle para la captación de litio (Prodromou 2016). Varias empresas han patentado métodos de recuperación de litio utilizando varias formas de hidróxido de aluminio amorfo, entre ellas Dow Chemical Co. (Lee and Bauman 1978), FMC (Foot Mineral Company) (Alurralde and Mehte 2012), Simbol Inc. (Burba, Steward et al. 2014, Harrison, Krishnamohan et al. 2014), Posco, etc.

La corporación minera internacional FMC, con operaciones en Argentina en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) por medio de su subsidiaria Minera del Altiplano S.A. utiliza un método de tecnología propietaria que se basa en intercambio iónico con zeolitas, probablemente de tipo gibsita controlado por temperatura (Brown, Jacob et al. 1981, Alurralde and Mehte 2012).

En estos métodos se extraen los iones litio de salmueras concentradas que contienen LiCl luego de una pre-concentración a 9 g/L generalmente por evaporación solar. Luego se circula el líquido por una columna de hidróxido de aluminio hidratado policristalino soportadas en material aglomerado hasta saturación de litio. En una segunda etapa se desplaza el LiCl del intercambiador iónico con una solución concentrada de NaCl repetitivamente y finalmente con solución diluida de LiOH.

Resinas de intercambio iónico tales como Zeo-karb 225, Dia-ion, SK, AG50W-X8 con grupos sulfonatos y agentes quelantes se han utilizado para captar litio de salmueras sintéticas. También la extracción con solventes orgánicos de litio atrapado con secuestrantes orgánicos ha sido propuesta. En estos casos es crítico el costo de las resinas, la energía involucrada en su regeneración y el costo de solventes y su posible impacto ambiental por los efluentes.

Entre los métodos extractivos de litio de salmueras que tengan bajo impacto en pérdida de agua por evaporación ni alteren el ambiente con residuos químicos como NaCl o MgSO_4 y a su vez no tengan un costo excesivo se encuentran los métodos electroquímicos. Kanoh (Kanoh, Ooi et al. 1991, Kanoh, Feng et al. 1993, Kanoh, Ooi et al. 1993, Kanoh, Feng et al. 1996, Kanoh, Tang et al. 1998) informó la intercalación de iones litio en cátodos de $\lambda\text{-MnO}_2$ utilizando una celda electroquímica con ánodo de platino y estudió la cinética de inserción/extracción iónica $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en contacto con soluciones de LiCl. El inconveniente de esta celda es la reacción en el ánodo que modifica el pH de la salmuera por descomposición del agua y evoluciona cloro gas.

La Mantia (Pasta, Battistel et al. 2012, Trocoli, Battistel et al. 2014) y colaboradores utilizaron celdas entrópicas para extraer litio utilizando electrodos de tipo batería cátodo de LiFePO_4 y ánodo Ag/AgCl , sin cambios de pH en la salmuera pero con un alto costo de la plata y la disolución en soluciones muy concentradas de cloruro. Más recientemente estos autores introdujeron un ánodo de hexaciano-ferrato de nickel que intercambia cationes como alternativa al electrodo de Ag/AgCl . Una celda electroquímica similar combinando $\lambda\text{-MnO}_2$ con ánodo de Ag

reportado por Lee para extraer litio de salmueras artificiales (Kim, Lee et al. 2015). Kim (Kim, Lee et al. 2015) a su vez, utilizó el mismo cátodo de óxido de manganeso combinado con un electrodo capacitivo de carbono en una configuración de supercapacitor. Estas configuraciones han sido analizadas recientemente por Missoni (Missoni, Marchini et al. 2016). Métodos similares altamente selectivos a litio respecto de sodio emplean un proceso electroquímico con un cátodo tipo batería de la estructura olivina LiFePO_4 recubierto de dopamina con I^-/I_3^- . Hoshino propuso electrodiálisis con una membrana de líquido iónico pero de muy baja velocidad de extracción (Hoshino 2013, Hoshino 2013).

Merece un comentario el método propuesto por Liu (Liu, Chen et al. 2014) con dos electrodos de LiFePO_4 y FePO_4 separados por una membrana permeable a los aniones para la extracción de litio de salmueras. Los iones litios producidos en el LiFePO_4 se combinan con aniones X aumentando la concentración de LiX, mientras que en el electrodo FePO_4 se intercalan iones litio disminuyendo la concentración de LiX en ese compartimento. Similar a esto es el método recientemente informado con dos electrodos de LiMn_2O_4 uno delitiado en contacto con salmuera, y otro litiado en contacto con solución diluida de LiCl en compartimentos separados por una membrana semi-permeable aniónica son sometidos al pasaje de una corriente eléctrica que extrae litio de la salmuera y libera cloruro de litio en la solución diluida de recuperación (Zhao, Ji et al. 2017).

Investigadores argentinos en INQUIMAE han desarrollado un método alternativo de extracción de litio a partir de salmueras naturales de la Puna, que ha sido patentado por CONICET (Calvo and Marchini

2014). Este método electroquímico es rápido, tiene bajo impacto ambiental por no agregar sustancias químicas ni producir desechos, bajo costo energético y es altamente selectivo a la extracción de LiCl. Se ha realizado la prueba de concepto y actualmente se desarrolla la ingeniería para el desarrollo y escalado de reactores (Missoni, Marchini et al. 2016).

La salmuera circula por una celda electroquímica no dividida por membrana que utiliza como cátodo un óxido de litio y manganeso del tipo batería $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) ($0 \leq x \leq 1$) que capta selectivamente Li^+ por intercalación en el sólido y el polímero conductor polipirrol (PPy) como ánodo que capta selectivamente iones Cl^- por compensación de carga al oxidar este electrodo pseudocapacitivo. El método puede aplicarse también con dos electrodos de LiMn_2O_4 , uno totalmente litiado y otro deficiente en litio $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ separados por una membrana semipermeable a los iones cloruro.

Se trata de un proceso de dos etapas que se muestra esquemáticamente en la Fig. 4: En primer lugar se expone la salmuera a los electrodos de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ reducido y PPy oxidado y espontáneamente se capta el LiCl con generación de energía. Luego de enjuagar los electrodos se reemplaza la salmuera por un electrolito diluido y se invierte la polaridad de la celda con lo que se recupera el LiCl en solución. Bajo una di-

ferencia de potencial menor a 1 V, los iones Li^+ se intercalan en el $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ y los iones Cl^- se adsorben en el PPy oxidado. La energía necesaria para el segundo proceso y para las bombas de extracción y circulación se puede obtener de paneles solares en la región de la Puna con radiación solar de más de 2.600 kWh/m² durante todo el año, lo que la hace de las mejores regiones del planeta para la cosecha de energía solar. Se ha evaluado que la inversión de capital en paneles solares con una vida útil de 30 años es de sólo 10 dólares por tonelada de cloruro de litio extraída.

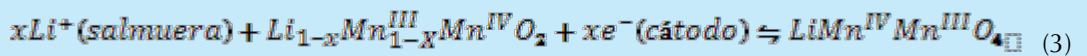
Durante la captación de LiCl, sólo los iones Li^+ se intercalan selectivamente en el óxido de manganeso en contacto con salmuera altamente concentrada que contiene sodio, potasio, magnesio, etc. La espinela LiMn_2O_4 es una fase estable con la mitad del contenido de litio en la descarga desde $\lambda\text{-MnO}_2$ a $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. El LiMn_2O_4 tiene la estructura cúbica espinela (grupo espacial Fd3m) y celda cristalina unitaria conteniendo 56 átomos: Una estructura empaquetada de iones oxígeno en 32 sitios con 16 Mn en sitios octaédricos (MnO_6) y 6 litios en sitios tetraédricos 8a. La inserción y extracción de iones Li^+ tiene lugar por un proceso

topotáctico dentro de la estructura cúbica con expansión isotrópica como se revela por el corrimiento de reflexiones en difracción de rayos X. (Thurston, Jisrawi et al. 1996, Mukerjee, Thurston et al. 1998).

Mediante un electrodo selectivo a iones cloruros es posible extraer cloruro de litio de las salmueras con alta selectividad ajustando el potencial redox del sistema $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ en la estructura cristalina. Debido a la existencia de dos tipos de sitios tetraédricos no equivalentes para el Li^+ en la espinela, debido a interacciones, se observan dos procesos de oxidación-reducción en este material de electrodo positivo en baterías.

El proceso de extracción de cloruro de litio de la salmuera es altamente selectivo y eficiente dentro de la estequiometría $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ con alta reproducibilidad por más de 200 ciclos de carga y descarga, bajo consumo de agua, y bajo consumo energético 5 Wh/mol basado en carga y 10 Wh/mol basado en la concentración de litio recuperado (Missoni, Marchini et al. 2016). No se ha observado co-inserción de iones sodio o magnesio en el óxido de manganeso por evidencia de difracción de rayos X (Marchini, Rubi et al. 2016). Actualmente se desarrolla

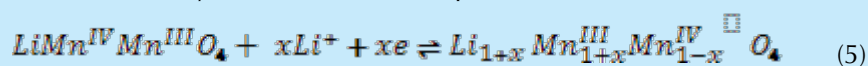
Las reacciones de electrodo en la interfaz $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /salmuera son:



Durante la inserción de iones litio, mientras que, tiene lugar durante la oxidación del ánodo de polipirrol:



con la adsorción simultánea de iones cloruro. Debe evitarse la reducción más allá de la estequiometría LiMn_2O_4 ya que se conoce que por distorsión Jahn-Teller se forma en el ambiente octaédrico la fase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ con distorsión de simetría cúbica a tetragonal y formación de Mn^{III} que dismuta a Mn^{II} y Mn^{IV} con disolución parcial del óxido mixto:



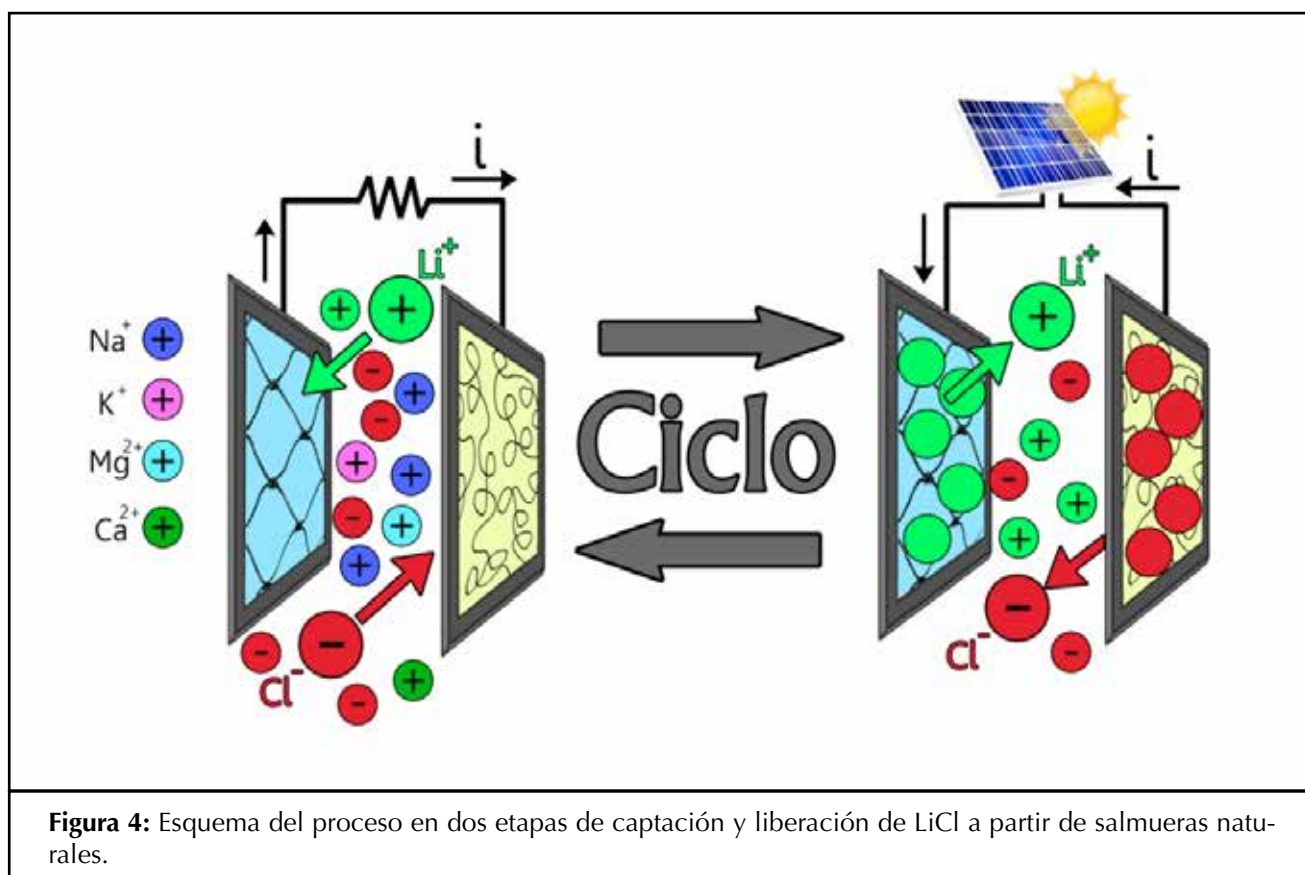


Figura 4: Esquema del proceso en dos etapas de captación y liberación de LiCl a partir de salmueras naturales.

la ingeniería de detalle y escalado de reactores electroquímicos para la extracción de litio a partir de salmueras naturales mediante este método (Romero, Flexer et al. 2017). El LiMn_2O_4 tiene una capacidad de captación de litio de 38 mg/g. Por ser el metal más liviano el litio puede almacenar mucha carga por unidad de masa; sin embargo cuando se lo recupera electroquímicamente se requiere mucha carga: Cada 7 g de litio requieren una carga de 1 Faraday o sea 26,8 Ah, lo que ha dado lugar a la "paradoja del litio" por lo que es clave el cuidadoso diseño del reactor con electrodos tridimensionales de gran área específica.

■ BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, K. M. (2008). A brief history of non-aqueous metal-air batteries. ECS Transactions.
- Abraham, K. M., Jiang Z. (1996). A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/ oxygen battery. *Journal of the Electrochemical Society* 143: 1-5.
- Alurralde, P. Mehte, V. (2012). Recovery of Li values from sodium saturate brine. *WO 2012978282 A1*. Argentina, FMC Corporation. **WO 2012978282 A1**: WO 2012978282 A2012978281.
- Aranda Garóz, I. (2016). Dimensiones y atributos estratégicos de la industrialización del litio en Bolivia. *XIII Congreso internacional de metalurgia y ciencia de los materiales*. La Paz, Bolivia.
- Bravo, M. (2016). Proceso Convencional para la Producción de Li_2CO_3 desde Salmueras. *Jornada Minería del Litio, 6-Oct-2016*. C. A. d. Ingenieros. Ciudad Autónoma de Buenos Aires.
- Brodd, R. J. (2009). Lithium. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Garche, C. K. D. J., Moseley, P.T., Ogumi, Z., Rand, D.A. J., Scrosati B. **NEW YORK**: 772-783.
- Brown, P. M., et al. (1981). Production of highly pure lithium chloride from impure brines. 4271131. USA, Foote Mineral Company.
- Bruce, P. (2014). *The lithium air battery: Fundamentals*. Heidelberg, Germany, Springer.
- Bruce, P. G., et al. (2012). "LiO₂ and LiS batteries with high energy storage." *Nature Materials* 11: 19-29.
- Burba, J. I., et al. (2014). Sorbent for lithium extraction. USPO US 8, 594 B1. USA, Simbol, Inc. US 8,753,594 B1.

- Burke, C. M., et al. (2015). "Enhancing electrochemical intermediate solvation through electrolyte anion selection to increase nonaqueous Li-O₂ battery capacity." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 112: 9293-9298.
- Calvo, E. J., Marchini, F. (2014). Low impact Lithium recovery from aqueous solutions. PCT/US2013/060713. PCT/US2013/060713. Argentina, CONICET.
- Catalano, L. (1964). Boro, Berilio y Litio (Una nueva fuente de energía. Buenos Aires, Argentina, Ministerio de Economía de la Nación- Secretaría de Industria y Minería. Subsecretaría de Minería.
- Choi, N. S., et al. (2012). "Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors." Angewandte Chemie - International Edition 51: 9994-10024.
- Chon, U., et al. (2015). Method and manufacturing lithium hydroxide and method using same for manufacturing lithium carbonate. Corea, Posco, RIIST. **US 2015/0071837 A1**.
- Christensen, J., et al. (2012). "A critical review of Li/air batteries." Journal of the Electrochemical Society 159(2).
- Christmann, P., et al. (2015). Global Lithium Resources and Sustainability Issues Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries and Recycling. A. Chagnes and J. Swiatowska, Elsevier: 1-40.
- Etacheri, V., et al. (2011). "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review." Energy and Environmental Science 4: 3243-3262.
- Fornillo, B. (2015). Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina. Buenos Aires, Argentina, Ed. El Colectivo. Clacso.
- Galli, D. E. (2015). Procesos para la extracción del litio contenido en las salmueras que embeben el núcleo cristalino de los salares. Escuela de Litio. Univ. Nacional de Jujuy. San Salvador de Jujuy.
- Galli, D. E., et al. (2014). Process for Recovering Lithium from a brine. USPO. Argentina, ADY Resources Limited. US 2014/8641992.
- Girishkumar, G., et al. (2010). "Lithium-air battery: Promise and challenges. Journal of Physical Chemistry Letters 1: 2193-2203.
- Goodenough, J. B. Kim, Y. (2010). "Challenges for rechargeable Li batteries" Chemistry of Materials 22: 587-603.
- Guerard, D. Herold, A. (1975). "Intercalation of lithium into graphite and other carbons." Carbon 13: 337-345.
- Gutmann, V. (1976). Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. Electrochimica Acta 21: 661-670.
- Harrison, S., Peykova, D. et al. (2014). Lithium extraction composition and method of preparation thereof. USPO US 8, 428 B1. USA, Simbol Inc. **US 8,637,428 B1**.
- Hoshino, T. (2013). Development of technology for recovering lithium from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane. Fusion Engineering and Design 88: 2956-2959.
- Hoshino, T. (2013). Lithium recovery from seawater by electro dialysis using ionic liquid-based membrane technology. ECS Transactions.
- Kanoh, H., et al. (1996). AC impedance analysis for Li⁺ insertion of a Pt/λ-MnO₂ electrode in an aqueous phase. Journal of the Electrochemical Society 143: 2610-2615.
- Kanoh, H., et al. (1993). Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous Solutions. Journal of the Electrochemical Society 140: 3162-3166.
- Kanoh, H., et al. (1991). Selective electroinsertion of lithium ions into a Pt/λ-MnO₂ electrode in the aqueous phase." Langmuir 7: 1841-1842.
- Kanoh, H., et al. (1993). Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase. Separation Science and Technology 28: 643-651.
- Kanoh, H., et al. (1998). In situ raman spectroscopic study on electroinsertion of Li⁺ into a Pt/λ-MnO₂ electrode in aqueous solution. Electrochemical and Solid-State Letters 1: 17-19.
- Kim, S., et al. (2015). Lithium recovery from brine using a λ-MnO₂/activated carbon hybrid supercapacitor system. Chemosphere 125: 50-56.

- Lee, J. M., Bauman, W.C. (1978). Recovery of lithium from brines. USPO 4, 856. USA, The Dow Chemical Company. 4,116,856.
- Liang, X., et al. (2015). A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries. Nature Communications, 6: 5682.
- Liu, X., et al. (2014). Effect of Na+ on Li extraction from brine using LiFePO₄/FePO₄ electrodes. Hydrometallurgy, 146: 24-28.
- Braga, M. H. et al. (2017). Alternative Strategy for a Safe Rechargeable Battery. Energy and Environmental Science en prensa 2017.
- Palacín, M. R. and Guibert, A.D. (2016). Why do batteries fail? Science 351(6273): 574-581.
- Marchini, F., et al. (2015). Surface Study of Lithium-Air Battery Oxygen Cathodes in Different Solvent-Electrolyte pairs. Langmuir 31: 9236-9245.
- Marchini, F., et al. (2016). Surface Chemistry and Lithium-Ion Exchange in LiMn₂O₄ for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. Journal of Physical Chemistry C 120: 15875–15883.
- Missoni, L. L., et al. (2016). A LiMn₂O₄-Polypyrrole system for the extraction of LiCl from natural brine. Journal of the Electrochemical Society 163: A1898-A1902.
- Mizushima, K., et al. (1980). Li_xCoO₂ (0 x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density. Materials Research Bulletin 15: 783-789.
- Mozhzhukhina, N., et al. (2017). In Situ Infrared Spectroscopy Study of PYR14TFSI Ionic Liquid Stability for Li₂O₂ Battery. Journal of the Electrochemical Society 162: 518-523.
- Mukerjee, S., et al. (1998). Structural evolution of Li_xMn₂O₄ in lithium-ion battery cells measured in situ using synchrotron x-ray diffraction techniques. Journal of the Electrochemical Society 145: 466-472.
- Nacif, F. Lacabana, M. (2015). ABC del litio sudamericano. Sobertanía, ambiente, tecnología e industria. Buenos Aires, Argentina, Universidad de Quilmes, Centro Cultural de la Cooperación.
- Padhi, A. K., et al. (1997). "Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates." Journal of the Electrochemical Society 144: 1609-1613.
- Pasta, M., et al. (2012). Batteries for lithium recovery from brines. Energy and Environmental Science 5: 9487-9491.
- Prodromou, K.P. (2016). Lithium adsorption on amorphous aluminum hydroxides and gibbsite." Eurasian J Soil Sci, 5: 13-16.
- Romero, V. C. E., et al. (2017). Electrochemical reactor modeling and simulation for electrochemical extraction process of lithium chloride from brine. ISE 20th Topical Meeting. Buenos Aires, Argentina.
- Scrosatti, B. (2013). Lithium batteries. Advanced Technologies and Applications. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Tarascon, J. M., Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature 414: 359-367.
- Thurston, T. R., et al. (1996). "Synchrotron x-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells." Applied Physics Letters 69: 194-196.
- Tran, T., Luong, V. T. (2015). Lithium Production Processes. Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling. A. Chagnes and J. Swiatowska. New York, Elsevier: 81-124.
- Trocoli, R., et al. (2014). Selectivity of a lithium-recovery process based on LiFePO₄. Chemistry - A European Journal 20: 9888-9891.
- Vizintin, A., et al. (2017). The mechanism of Li₂S activation in lithium-sulfur batteries: Can we avoid the polysulfide formation?" Journal of Power Sources 344: 208-217.
- Winter, M., Brodd R. J. (2004). "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?" Chemical Reviews 104: 4245-4269.
- Yazami, R., Touzain, P. (1983). A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. Journal of Power Sources 9: 365-371.
- Zhao, M.-Y., et al. (2017). "Study on lithium extraction from brines based on LiMn₂O₄/Li_{1-x}Mn₂O₄ by electrochemical method." Electrochimica Acta 252: 350-361.

El artículo 41 de la Constitución Nacional expresa:

Todos los habitantes gozan del derecho a un ambiente sano, equilibrado, apto para el desarrollo humano, y para que las actividades productivas satisfagan las necesidades presentes, sin comprometer las de las generaciones futuras.

Para ello, trabajamos en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA) en docencia, investigación y desarrollo tecnológico.

3iA



UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL
www.unsam.edu.ar

LA BIOMASA Y LA BIOENERGÍA DISTRIBUIDA PARA EL AGREGADO DE VALOR EN ORIGEN

Palabras clave: bioenergía, biomasa, agregado de valor.
Key words: bioenergy, biomass, added value.

Argentina presenta una marcada dependencia de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), los cuales representan alrededor del 86,8% de la matriz energética primaria nacional; de estos combustibles el gas natural representa el 53,5% (BEN 2016). La balanza comercial energética del país desde el año 2010-2011 es negativa (importaciones mayores a exportaciones), alcanzando en el año 2015 un déficit de alrededor de 4.200 millones de dólares. Por otro lado, las redes de transporte y distribución de energía eléctrica no se encuentran homogéneamente dispuestas con lo cual existen zonas del país sin acceso a la misma o con un acceso de menor calidad. La misma situación se da para el gas natural.

Argentina, por su disponibilidad de recursos naturales tiene un enorme potencial de producción de biomasa y por ende de generación de energías renovables a partir de ésta de manera distribuida. Estos desarrollos permitirían mitigar en cierta medida los problemas planteados anteriormente.

Con la creación del programa RenovAR se favoreció la instalación de proyectos de energías renovables en los últimos 2 años. En la última ronda de este programa se superó la potencia licitada en todas las fuentes (fotovoltaica, eólica, pequeños aprovechamientos hidroeléctricos, biogás y biomasa), con lo cual queda demarcado una tendencia creciente al desarrollo de este tipo de proyectos en nuestro país.

Se describen en el presente trabajo la situación de nuestro país en cuanto a producción de biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás) y algunos proyectos de generación de bioenergía que se encuentran en funcionamiento.

Palabras clave: bioenergía, biomasa, agregado de valor.

Argentina presents a marked dependence on fossil fuels (oil, coal, and natural gas) that represent around 86.8% of the national primary energy matrix. Of these fuels, natural gas represents 53.5% (2016 NEB).

The country's energy trade balance since 2010-2011 is negative (imports are higher than exports) reaching a deficit of around 4.200 million dollars in 2015.

On the other hand, electricity transportation and distribution networks are not homogeneously arranged, so there are country areas that do not have access to electricity, or that do have access but with lower quality. The same situation applies to natural gas.

Due to its availability of natural resources, Argentina has an enormous potential for biomass production and, therefore, for the generation of renewable energies based on biomass in a distributed manner.

These developments would help mitigate to some extent the problems previously posed.

With the creation of the RenovAR program the set up of renewable energy projects was favored in the last 2 years. In the last bidding round of this program, the amount of demanded power was exceeded in all sources (solar power, wind power, small hydro, biogas and biomass) which marks a growing trend towards the development of this type of projects in our country.

This paper describes the situation of our country in terms of biofuels production (bioethanol, biodiesel, biogas) and some ongoing bioenergy generation projects.

■ INTRODUCCIÓN.

La Bioenergía es un tipo de energía renovable que se basa en

el aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía.

La biomasa desde el punto de

vista de su origen se la puede clasificar en:

1- **Biomasa residual:** son sub-

productos o residuos de las actividades agropecuarias, agroindustriales y forestales. Son ejemplos de estos:

- Residuos agrícolas:** RAC (Residuo agrícola de la cosecha de caña de azúcar), rastrojos, marlos de maíz, otros.
- Residuos industriales:** carozos, cascarilla de maní, cascarilla de girasol, otros.
- Residuos forestales:** restos de poda, costaneros, corteza, otros.
- Residuos pecuarios:** estiércoles y residuos sólidos de producciones porcinas, aviares, bovinas, otras.

2- Biomasa Producida: son especies vegetales que se producen exclusivamente con la finalidad de su aprovechamiento energético.

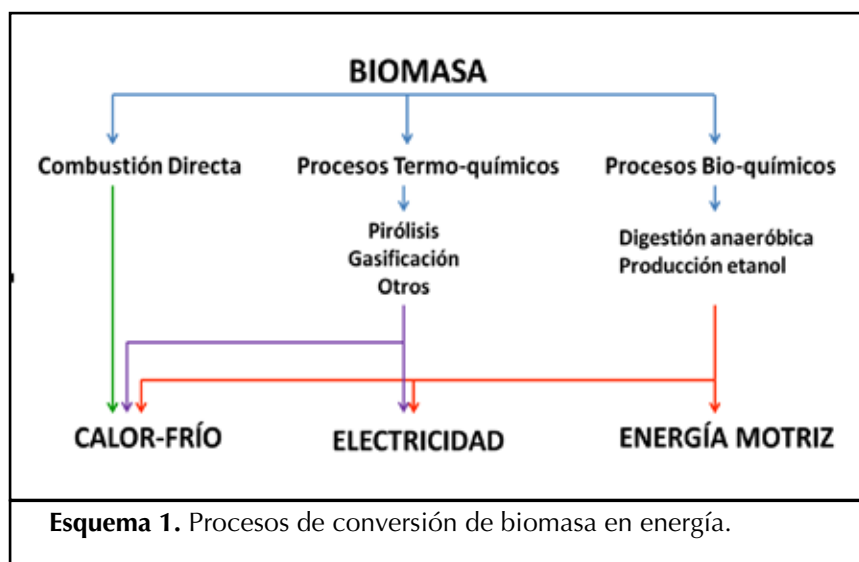
- Cultivos energéticos dedicados:** sorgos biomásicos, maíz, caña de castilla, otros.

Dependiendo de las características de cada biomasa, existen diferentes tecnologías para su aprovechamiento energético (Esquema 1).

■ DESARROLLO DE LA BIOENERGÍA EN ARGENTINA.

BIOETANOL.

La producción de este biocombustible en base a maíz comenzó en Argentina a partir del año 2009/2010. El desarrollo de las plantas etanolas tomó impulso con la entrada en vigencia del corte obligatorio (del 5%) de las naftas con combustibles renovables, a partir del año 2010, con la sanción de la ley 26.093 "Regulación y Promoción para la Producción y Uso sustentable de Biocombustibles".



La producción de etanol desde entonces fue creciendo hasta alcanzar en el año 2016 un volumen de 889.948 m³, lo cual representó un corte en las naftas del 12% de este biocombustible (% de corte fijado en abril de 2016 por resolución 37/2016 del Ministerio de energía y minería de la nación).

El destino del bioetanol es principalmente el corte de las naftas del mercado interno y un reducido volumen se utiliza para la producción de bebidas alcohólicas y otros usos.

De estos 889.948 m³ totales, el bioetanol en base a grano de maíz representó un 55% (489.839 m³), el porcentaje restante corresponde al proveniente de la caña de azúcar cuya producción es realizada por 9 ingenios azucareros ubicados

en la región noroeste de Argentina (400.109 m³).

En el país existen 5 plantas etanolas en base a grano de maíz, 3 de ellas ubicadas en la provincia de Córdoba (**Promaíz** en Alejandro Roca; **ACABIO** en Villa María y **BIO4** en Río Cuarto); 1 en la provincia de San Luis (**Diaser** en Villa Mercedes) y 1 en la provincia de Santa Fe (**Vicentín** en Avellaneda). Además, se encuentra también en la provincia de Córdoba una planta que produce etanol en base a grano de maíz para productos farmacéuticos y de consumo humano (**Porta Hnos** en Córdoba capital).

En conjunto estas plantas muelen 1.439.200 toneladas de maíz por año.

BIOETANOL				
Materia Prima	Número de plantas	Producción (2016)*	Total 2016*	Mezcla Etanol/Nafta)
Maíz	5	489,839 m ³	889,939 m ³	12%
Caña de azúcar	9	400,100 m ³		
*Fuente INDEC				

Como subproducto del proceso se obtiene la burlanda (granos destilados), que es un excelente alimento para incorporarlo en las raciones animales que, en su versión húmeda, se utiliza fundamentalmente en la producción de carne y leche bovina.

Un desarrollo interesante de mencionar es el de las minidestilerías de etanol de maíz. Se trata de plantas de una escala de producción menor (5.000 m³ de etanol/año) instaladas en campos de productores agropecuarios. Esto permite una integración del campo y la industria, ya que se utiliza la materia prima (maíz) producida en el establecimiento -14.600 t/año- y los subproductos obtenidos del proceso (burlanda húmeda y vinaza) para alimentación de 9.500 animales/año en engorde (carga permanente del feedlot: 4.100 animales/día) del mismo establecimiento con una inclusión de la burlanda en la dieta de un 40% en base seca. Esto permite reducir los costos debido a que, por un lado, se tiene una menor cantidad de fletes ya que la materia pri-

ma y los subproductos se consumen en el propio establecimiento; y por otro, no existe la necesidad de concentrar la vinaza con lo cual se reduce el costo energético implicado en el proceso.

Este desarrollo permitiría una producción de etanol más distribuida en el territorio de nuestro país y un menor costo de obtención de este biocombustible por eficiencias asociadas a costos de fletes (de maíz y de burlanda) y de tecnología de producción ya que la planta es automatizada.

Una de las limitantes para el aumento de la producción de etanol es la falta de incremento del porcentaje de corte de las naftas y/o la incorporación al mercado automotriz argentino por parte de la industria de los motores flex (motores que funcionan con cualquier porcentaje de corte de las naftas con etanol o con alcohol hidratado puro).

BIODIESEL.

La industria de bioenergía más

desarrollada en Argentina es la del biodiesel en base a aceite de soja.

Argentina posee actualmente 33 plantas de biodiesel (Tabla 1), la mayoría ubicadas en la provincia de Santa Fe, especialmente en los alrededores del puerto de Rosario, pero existen también plantas ubicadas en otras 6 provincias (Buenos Aires, Neuquén, San Luis, Entre Ríos, Santiago del Estero y La Pampa).

La capacidad instalada de las plantas generadoras de biodiesel argentino alcanza una producción de 4.590.400 M t/año.

Esa capacidad instalada no se emplea en un 100%, la producción en 2016 fue de 2.659.275 toneladas de las cuales se destinaron 1.036.397 toneladas al mercado interno (corte del gasoil 10%) y 1.626.267 toneladas al mercado externo destinadas en gran parte al mercado norteamericano (actualmente con algunos problemas, habiéndose reabierto el mercado europeo con algunas limitaciones).

Tabla 1: Cantidad de plantas de biodiesel y Capacidad de Producción.
(Fuente: Secretaría de Energía de la Nación.)

Provincia	Grandes Plantas		PyMES		Total General	
	Cantidad	Toneladas	Cantidad	Toneladas	Cantidad	Toneladas
Santa Fe	10	3.295.000	6	312.400	16	3.607.400
Buenos Aires	0	0	9	382.000	9	382.000
Santiago del Estero	1	200.000	0	0	1	200.000
San Luis	0	0	1	96.000	1	96.000
Neuquén	0	0	1	80.000	1	80.000
Entre Ríos	0	0	3	125.000	3	125.000
La Pampa	0	0	2	100.000	2	100.000
Totales	11	3.495.000	22	1.085.400	33	4.590.400

Las pymes aportan el 75% del biodiesel para el corte interno y el resto lo aportan, en su mayoría, las empresas grandes no integradas (CARBIO, 2015). Actualmente, se están estudiando alternativas para aumentar la producción y consumo de biodiesel en el país, como así también la posibilidad de apertura de nuevos mercados de exportación.

BIOGÁS.

Según un relevamiento de biodigestores realizado por el grupo de biogás de INTI, existen en Argentina alrededor de 105 biodigestores instalados; de los cuales la mayoría se encuentran en la provincia de Santa Fe.

Un aspecto a destacar es que el 56% de las plantas no posee sistemas de control de temperatura, un 48% no tienen sistemas de agitación y un 70% desconoce la calidad del biogás que se produce (Goicoa, 2016). Todos éstos son parámetros de importancia para una eficiente producción de biogás con destino a la generación de energía eléctrica, con lo cual al no tomarse en cuenta da como resultado una baja eficiencia del proceso, lo que queda demostrado en que sólo el 6% de las plantas a nivel país utiliza el biogás con fines energéticos.

■ CASOS RELEVADOS POR INTA (MÓDULO DE BIOENERGÍA DEL PNAIYAV1).

BIOELÉCTRICA.

Esta planta se encuentra en la localidad de Río Cuarto (Provincia de Córdoba); utiliza como sustratos silaje de maíz en un 90% y efluentes pecuarios 10%. La tecnología es de biodigestión anaeróbica termofílica (50-55 °C). Cuenta con un digestor primario de 5.000 m³ y uno secun-

dario de 4.000 m³. Tiene una potencia eléctrica instalada de 1,2 MW ampliable a 2.4 MW. Actualmente se encuentra vendiendo energía a la red a través del programa RenovAR.

YANQUETRUZ.

Se encuentra en la localidad de Juan Llerena (provincia de San Luis); está integrada a un establecimiento de producción porcina de 2.500 madres. La tecnología empleada es biodigestión anaeróbica mesofílica

(35-38 °C). La planta consta de 2 digestores primarios y 2 secundarios; tiene 2 motores Caterpillar que en conjunto entregan una potencia eléctrica de 1,5MW. Además, se emplea el calor recuperado del agua de refrigeración y del escape de los motores para la calefacción de los digestores y de los galpones de maternidad.

MERCADO SAN MIGUEL.

El mercado frutihortícola San



Ilustración 1. Vistas del digestor primario (izq.) y del digestor secundario(der.).



Ilustración 2. Silos de maíz planta entera (superior derecha), Sala de generación (superior izquierda), Digestores (inferior).

Miguel se encuentra ubicado en la localidad de Malagueño (Provincia de Córdoba).

En el mercado se realiza un sistema de recolección diferenciada de residuos que permite una separación de los mismos en residuos inorgánico (papel, cartón, plásticos, madera, otros) por un lado, y por otro en residuos orgánicos (85% del total) los cuales son tratados mediante el proceso de biodigestión anaeróbica.

La implementación de esta tecnología ha permitido reducir el número de camiones con residuos que salen del mercado (se pasó de 3 camiones semanales a sólo 1).

La planta cuenta con 6 biodigestores construidos con triple capa de silobolsa semienterrado. La temperatura de funcionamiento de los digestores varía de 13 °C en invierno a 30-31 °C en verano. El pH se mantiene entre valores cercanos a 6,7-7,3.

Mediante el sistema de biodigestión anaeróbica se obtiene biogás que es utilizado para la calefacción de los digestores y biofertilizante que es almacenado en una laguna para su uso posterior.

LA MICAELA.

Se trata de un establecimiento agropecuario con feedlot de 1.000 animales en engorde (500 están sobre corrales de hormigón y 500 sobre corrales de tierra tradicionales). La empresa instaló un sistema de biodigestión anaeróbica para el tratamiento de los residuos pecuarios generados.

Con esta finalidad se construyeron 4 corrales de engorde con piso de hormigón (3 m²/animal) que presentan una pendiente hacia una calle central también de hormigón.



Ilustración 3. Vista de los digestores.

El estiércol (de los 500 animales alojados en estos corrales) es el que se aprovecha para la generación de biogás y biofertilizantes.

El hecho de hacer los corrales y calle central con hormigón es para facilitar la recolección del estiércol sin tierra (habitual en corrales tradicionales), ya que ésta hace poco viable la biodigestión anaeróbica al tener alta carga inorgánica (partículas de suelo).

Este tipo de estructuras en nuestro país, es una innovación para engorde de bovinos siendo más frecuente encontrarlo en otras partes del mundo.

El biodigestor tiene una capacidad útil de 460 m³ y está equipado con agitadores de paleta y sistema de calefacción mediante un intercambiador de calor externo. El régimen de temperatura de trabajo es mesofílico, es decir, con una temperatura de 35-38°C.



Ilustración 4. Vista de digestor y sala de control (derecha) y de laguna de digerido (izquierda).

Del proceso se obtiene como producto biogás, que es purificado y utilizado en un motogenerador que entrega 65 kW de potencia eléctrica; y como subproducto, el digerido que es utilizado como biofertilizante en los cultivos base de la dieta de los novillos en engorde.

En este establecimiento se produce carne bovina (con mayor bienestar animal), se produce electricidad y se devuelven nutrientes al suelo para ser utilizado por los cultivos mediante el digerido.

GASIFICACIÓN DE BIOMASA.

La gasificación de la biomasa es un conjunto de reacciones termoquímicas, que se produce en un ambiente pobre en oxígeno (combustión incompleta) a altas temperaturas (600-1.500 °C), y que da como resultado la transformación de un sólido en una serie de gases posibles de ser utilizados en una caldera, en una turbina o en un motor, tras su debido acondicionamiento.

A esa mezcla de gases generada se la denomina gas de síntesis o syngas y tiene un poder calorífico inferior (PCI) equivalente a la sexta parte

del PCI del gas natural (de 1.000 a 1.100 Kcal/m³), cuando se emplea aire como agente gasificante.

■ GASIFICACIÓN DE BIOMASA EMPRESA MANFREY.

La instalación del gasificador de biomasa se realizó en una zona anexa a la planta industrial de la empresa Manfrey ubicada en la localidad de Freyre (Cba). Es una zona sin abastecimiento de gas natural, por lo que cubrían su demanda energética (térmica) con fuel-oil con el alto costo que esto implicaba. El objetivo, por lo tanto, fue la sustitución de este combustible por energías renovables para la generación del 60-70% de su demanda de energía térmica. Para esto la tecnología que emplean es la gasificación (updraft) para producción de syngas que alimenta a una caldera humotubular para la generación de vapor utilizado en el procesamiento de leche. La materia prima que utilizan actualmente es chip de madera (de pino/eucalipto) con una demanda estimada en 16.000-18.000 toneladas/año. La empresa se ha propuesto reemplazar el uso de chip de madera por un cultivo producido en la zona (sorgos biomásicos).

Con este fin se han realizado ensayos de producción de biomasa de sorgo de manera conjunta entre la empresa Manfrey, el área de mejoramiento genético vegetal de sorgo de INTA EEA Manfredi, la AER INTA San Francisco y el Integrador 1 del Programa Nacional de Agroindustria y Agregado de Valor de INTA, en donde se obtuvieron buenos rendimientos de los materiales evaluados (promedio 35 t materia seca/ha).

■¿PARA QUÉ GENERAR ENERGÍA EN ORIGEN?

Argentina presenta una marcada dependencia de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), que representan alrededor del 86,8% (Ministerio Energía y Minería, 2016) de la matriz energética primaria nacional. Además, la balanza energética desde el año 2010-2011 es negativa (importaciones mayores a las exportaciones) lo cual genera un gran costo económico para el país.

Nuestro país cuenta con una gran superficie agrícola (superficie sembrada campaña 2014/2015: 36,8 millones de hectáreas² (Calzada, J; 2014). Este crecimiento de la super-



Ilustración 5. Silo de biomasa (derecha) y gasificador (centro).

ficie destinada a la agricultura sumado, a la mayor eficiencia de los sistemas confinados de producción animal, lleva a una mayor intensificación de estas producciones pecuarias. Esto trae aparejado la aparición de nuevos problemas debido fundamentalmente a la concentración en menores superficies de mayor cantidad de efluentes que si no son gestionados adecuadamente podrían ocasionar serios problemas de contaminación ambiental.

También, se presenta la necesidad de agregar valor a la producción agropecuaria en origen con la integración vertical del productor agropecuario en forma asociativa incrementando la competitividad del mismo y favoreciendo el desarrollo local; lo cual en INTA se viene trabajando desde el año 2007. Esta necesidad requiere de la disponibilidad de energía, la cual, en algunos casos no está disponible en la zona requerida por la agroindustria.

Si se toma en cuenta todo este marco general planteado, surge la **BIOENERGÍA** como una de las alternativas para suplir esta demanda o, al menos, parte de ella. En este marco se viene trabajando de manera conjunta entre INTA y la Subsecretaría de Bioindustria del Ministerio de Agroindustria de la Nación.

■ CONCLUSIONES.

La bioenergía posibilita:

- Una mejor calidad de vida de una determinada comunidad al disponer de energía.
- Desarrollar estratégicamente determinada región.
- A nivel país: disminuir el déficit energético (balanza energética año 2015: -4200 millones de U\$S) (período 2010 – 2016

aproximadamente 28.000 millones de U\$S).

- Valorizar lo que comúnmente se consideran residuos y pueden ser insumos para la obtención de bioenergía. Transformación de un pasivo ambiental en un activo económico.
- El agregado de valor a la producción agropecuaria (industrialización) al ser un insumo estratégico para el mismo.
- Cumplimiento de normas de buenas prácticas agrícolas y de manufactura para el ingreso a mercados de agroalimentos con valor agregado. (inocuidad, trazabilidad, certificación)

■ BIBLIOGRAFÍA.

APIE (2013). *Impulso de la Energía a partir de la Biomasa*. Jornada de Intercambios.

Bragachini, M; Bragachini, M; Méndez, J.M; Mathier, D; Errasquin, L; Alladio, M; Riedel, J.L. (2014). *Informe de la visita al establecimiento "La Micaela" Feedlot en Carlos Tejedor, Provincia de Buenos Aires. Generación de biogás y biofertilizante con estiércol bovino*. Recuperado de: <http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion/Visita-Establecimiento-Micaela.asp>

Bragachini, M; Ustarroz, F; Saavedra, A; Méndez, J.M; Mathier, D; Bragachini, M; Sosa, N; Alladio, M; Accoroni, C; Henning, H. (2017). *Evolución del sistema productivo Agropecuario Argentino*. INTA Ediciones.

Calzada, J. (2014). Comparación entre USA y Argentina: áreas sem-

bradas con cereales y semillas oleaginosas. Bolsa de Comercio de Rosario.

Goicoa, V (2016). Relevamiento nacional de plantas de biogás. INTI

IDAE (2007). *Biomasa: gasificación*. Recuperado de: http://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_10737_Biomasa_gasificacion_07_d2adcf3b.pdf

INDEC (2017). *Producción, despachos al mercado interno y exportaciones de biodiésel y bioetanol. Enero 2010 en adelante*. Recuperado de: https://www.indec.gov.ar/nivel4_default.asp?id_tema_1=3&id_tema_2=36&id_tema_3=90

Mathier, D; Bragachini, M; Sosa, N (2014). *Proyecto de generación de biogás y biofertilizante con residuos del Mercado. Informe de la visita al Mercado Frutihortícola San Miguel (Malagueño-Córdoba)*. Recuperado de: <http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion/Proyecto-Generacion-Biogás-Fertilizante-Con-Residuos-del-Mercado.asp>

Méndez, J.M; Bragachini, M; Sosa, N; Covacevich, M; Accoroni, C; Cohen, A; Acevedo, A; Grasso, D; Alegre, M (2013). *Informe de la visita al establecimiento Yanquetruz (ACA)*. Recuperado de: <http://www.cosechaypostcosecha.org/data/articulos/agoindustrializacion/Informe-Visita-Yanquetruz.asp>

Ministerio de Energía y Minería de la Nación. Balance Energético Nacional (BEN 2016). Recuperado de: <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=3366>

■ NOTAS

1 PNAlyAV: Programa Nacional de Agroindustria y Agregado de Valor.

2 Este valor considera el doble cultivo (en la misma superficie se siembran cultivos de invierno y luego de verano).

¡¡Oferta!!
Pipetas y
Artículos
Plásticos



buscamosante publicidad

Oferta promocional Thermo equipos de pipetas, centrifugas y sistemas de cultivo hasta el 31-6-2018

Para encontrar todas las soluciones en instrumental, no hace falta investigar.



Carlos Pellegrini 755 - Piso 9 - Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Tel/Fax: 4326 5205 - 4322 6341 - www.microlat.com.ar



Recuperación de tecnologías ancestrales y sustentables en Jujuy

La vicuña como modelo de producción sustentable

Ciencia e historia se unen para preservar a la vicuña

*Cazando vicuñas anduve en los cerros
Heridas de bala se escaparon dos.*

*- No caces vicuñas con armas de fuego;
Coquena se enoja, - me dijo un pastor.*

*- ¿Por qué no pillarlas a la usanza vieja,
cercando la hoyada con hilo punzó ?*

*- ¿Para qué matarlas, si sólo codicias
para tus vestidos el fino vellón ?*

Juan Carlos Dávalos, Coquena

Lo primero es pedir permiso a la Pachamama. Porque a ella, en la cosmovisión andina, pertenecen las vicuñas que se extienden por el altiplano de Perú, Bolivia, Chile y Argentina. Una ceremonia ancestral, unida a la ciencia moderna, permite que comunidades y científicos argentinos exploten de manera sustentable un recurso de alto valor económico y social.

La vicuña es una especie silvestre de camélido sudamericano que habita en la puna. Hasta 1950-1960 estuvo en serio riesgo de extinción debido a la ausencia de planes de manejo y conservación. Desde la llegada de los españoles se comenzó con la caza y exportación de los cueros para la obtención de la fibra, que puede llegar a valer U\$S600 por kilo, lo que llevo a la casi desaparición de estos animales. Por ese entonces, la población de vicuñas en América era cercana a los 4 millones de ejemplares, en 1950 no eran más de 10.000.

A fines de la década del 70 Argentina, Bolivia, Chile, Perú y Ecuador firmaron un Convenio para la conservación y manejo de la vicuña que permitió recuperar su población hasta contar en la actualidad con más de 76 mil ejemplares en nuestro país.

En Santa Catalina, Jujuy, a 3.800 metros sobre el nivel del mar, investigadores de CONICET, junto a comunidades y productores locales, han logrado recuperar una tecnología prehispánica sustentable para la obtención de la fibra de vicuña. Se trata de una ceremonia ancestral y captura mediante la cual se arrean y esquilan las vicuñas silvestres para obtener su fibra. Se denomina chaku y se realizaba en la región antes de la llegada de los conquistadores españoles. Según Bibiana Vilá, investigadora independiente de CONICET y directora del grupo Vicuñas, Camélidos y Ambiente (VICAM) *"Hoy podemos pensar en volver a hacer ese chaku prehispánico sumado a técnicas que los científicos aportamos para que las vicuñas pasen por toda esa situación sufriendo el menor stress posible. Las vicuñas vuelven a la naturaleza, la fibra queda en la comunidad, y nosotros tomamos un montón de datos científicos."*

El chaku

El chaku es una práctica ritual y productiva para la esquila de las vicuñas. Durante el imperio inca, las cacerías reales o chaku eran planificadas por el inca en persona. En esta ceremonia se esquilaba a las vicuñas y se las liberaba nuevamente a la vida silvestre. La fibra obtenida era utilizada para la confección de prendas de la elite y su obtención estaba regulada por mecanismos políticos, sociales, religiosos y culturales. Se trata de un claro ejemplo de uso sustentable de un recurso natural. Hugo Jacobaccio, zooarqueólogo e investigador principal de CONICET, explica que *"actualmente el chaku concentra hasta 80 personas, pero durante el imperio inca participaban de a miles. Hoy las comunidades venden esa fibra a acopiadores textiles y obtienen un ingreso que complementa su actividad económica principal, el pastoreo de llamas y ovejas"*.

El proceso comienza con la reunión de todos los participantes, luego toman una sogá con cintas de colores reunidos en semicírculo y arrean lentamente a las vicuñas guiándolas hacia un embudo de red de 1 km de largo que desemboca en un corral. Cuando los animales están calmados se los esquila manipulándolos con sumo cuidado para reducir el stress y se los libera. Hoy, 1500 años después del primer registro que se tiene de esta ceremonia, la ciencia argentina suma como valor agregado: el bienestar animal y la investigación científica. En tiempo del imperio Inca, el chaku se realizaba cada cuatro años, actualmente se realiza anualmente sin esquilas a los mismos animales *"se van rotando las zonas de captura para que los animales renueven la fibra"* explica Jacobaccio. Según Vilá *"es un proyecto que requiere mucho trabajo pero que demuestra que la sustentabilidad es posible, tenemos un animal vivo al cual esquilamos y al cual devolvemos vivo a la naturaleza. Tiene una cuestión asociada que es la sustentabilidad social ya que la fibra queda en la comunidad para el desarrollo económico de los pobladores locales."*

Yanina Arzamendia, bióloga, investigadora asistente de CONICET y miembro del equipo de VICAM, explica que se

esquilan sólo ejemplares adultos, se las revisa, se toman datos científicos y se las devuelve a su hábitat natural. Además destaca la importancia de que el chaku se realice como una actividad comunitaria *“en este caso fue impulsada por una cooperativa de productores locales que tenían vicuñas en sus campos y querían comercializar la fibra. Además participaron miembros del pueblo originario, estudiantes universitarios y científicos de distintas disciplinas. Lo ideal es que estas experiencias con orientación productiva tengan una base científica.”*

Paradojas del éxito.

La recuperación de la población de vicuñas produjo cierto malestar entre productores ganaderos de la zona. Muchos empezaron a percibir a la vicuña como competencia para su ganado en un lugar donde las pasturas no son tan abundantes. En este aspecto el trabajo de los investigadores de CONICET fue fundamental, según Arzamendia *“el chaku trae un cambio de percepción que es ventajoso para las personas y para la conservación de la especie. Generalmente el productor ve a las vicuñas como otro herbívoro que compite con su ganado por el alimento y esto causa prejuicios. Hoy comienzan a ver que es un recurso valioso y ya evalúan tener más vicuñas que ovejas y llamas. Nuestro objetivo es desterrar esos mitos”,* concluye.

Pedro Navarro es el director de la Cooperativa Agroganadera de Santa Catalina y reconoce los temores que les produjo la recuperación de la especie: *“Hace 20 años nosotros teníamos diez, veinte vicuñas y era una fiesta verlas porque habían prácticamente desaparecido. En los últimos años se empezó a notar un incremento y más próximamente en el último tiempo ya ese incremento nos empezó a asustar porque en estas fincas tenemos ovejas y tenemos llamas”. Navarro identifica la resolución de estos problemas con el trabajo del grupo VICAM: “Yo creo que como me ha tocado a mí tener que ceder en parte y aprender de la vicuña y de VICAM, se puede contagiar al resto de la gente y que deje de ser el bicho malo que nos perjudica y poder ser una fuente más productiva.”*

La fibra de camélido

Además de camélidos silvestres como la vicuña o el guanaco, existen otros domesticados como la llama cuyo manejo es similar al ganado, para impulsar la producción de estos animales y su fibra, el Estado ha desarrollado dos instrumentos de fomento. En la actualidad se encuentran en evaluación varios proyectos para generar mejoras en el sector productor de fibra fina de camélidos que serán financiados por el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva. Se trata de dos Fondos de Innovación Tecnológica Sectorial destinados a la agroindustria y al desarrollo social que otorgarán hasta \$35.000.000 y \$8.000.000 respectivamente. Los proyectos destinados a la Agroindustria son asociaciones entre empresas y organismos del sector público con el objetivo de mejorar la calidad de la fibra de camélido doméstico a partir del desarrollo de técnicas reproductivas, mejoramiento genético e innovaciones en el manejo de rebaños; incorporar valor a las fibras a partir de mejoras en la materia prima o el producto final; permitir la trazabilidad de los productos para lograr su ingreso en los mercados internacionales y fortalecer la cadena de proveedores y generar empleos calificados.

La convocatoria Desarrollo Social tiene como fin atender problemas sociales mediante la incorporación de innovación en acciones productivas, en organización social, en el desarrollo de tecnologías para mejorar la calidad de vida de manera sostenible y fomentar la inclusión social de todos los sectores. Otorgará hasta \$8.000.000 por proyecto que mejore las actividades del ciclo productivo de los camélidos domésticos, la obtención y/o el procesamiento de la fibra, el acopio, el diseño y el tejido, el fieltro y la confección de productos.



PRODUCTOS Y TECNOLOGÍAS PARA EL IMPULSO DE BIOCOMBUSTIBLES

Palabras clave: biorrefinería, biocombustibles avanzados, ingeniería de biocomodities, bioenergía, biomasa residual.
Key words: biorefinery, advanced biofuels, biocommodity engineering, bioenergy, residual biomass.

En comparación con la energía fotovoltaica (FV) y la eólica, la bioenergía aborda un campo mucho más amplio. La cantidad de tecnologías desarrolladas para FV y eólica es reducida y la electricidad es su único producto. Por otro lado, la producción de biomasa (agricultura y silvicultura) y su conversión por medios mecánicos, termoquímicos, procesos biológicos y bioquímicos a una amplia gama de combustibles, adecuados para ser introducidos en una variedad de equipos de conversión de energía, constituyen la matriz de un problema complejo. Además, el uso de biomasa para producción de energía está conectado a otras aplicaciones, como alimentos, materiales, productos químicos, etc. A todo esto, se suman cuestiones políticas, negocios, ciencia y organizaciones no gubernamentales, que enuncian prioridades para el uso de la biomasa muchas veces incompatibles y a menudo basadas en información parcial.

■ Selva Pereda

Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPI-QUI), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS) - CONICET, Bahía Blanca, Argentina.
Thermodynamics Research Unit, Chemical Engineering Department, School of Engineering, University of KwaZulu-Natal, South Africa.

E-mail: spereda@plapiqui.edu.ar

Compared to photovoltaic (PV) and wind energy, bioenergy covers a much wider field. The amount of technologies developed for PV and wind is reduced and electricity is their only product. On the other hand, the production of biomass (agriculture and forestry) and its conversion by mechanical, thermochemical, biological and biochemical processes to a wide range of fuels, suitable to be introduced in a variety of energy conversion equipment, constitute the matrix of a complex problem. In addition, the use of biomass for energy production is linked to other applications, such as food, materials, chemical products, etc. As if all this were not enough, political issues, businesses affairs, science and non-governmental organizations set priorities for the use of biomass that are often incompatible and based on partial information.

■ INTRODUCCIÓN.

El rol de la biomasa en la construcción de nuestro espacio de vida es indiscutible. El hombre ha utilizado por siglos, directa e indirectamente, la biomasa para satisfacer necesidades y expandir sus ambiciones. Hace sólo 200 años, el suministro de energía de la población mundial dependía exclusivamente de las energías renovables. La principal fuente de energía fue la leña

para calefacción, cocina e iluminación de residencias¹. Luego, también de utilidad en procesos de fabricación a temperatura elevada, como la reducción del mineral de hierro, la cocción de ladrillos y azulejos o la fusión de vidrio. Por último, no debemos olvidar que la principal fuente de energía para actividades humanas era basada en trabajo animal (alimentado por biomasa). Cuando los combustibles fósiles (carbón y más tarde petróleo y gas) asumie-

ron el papel principal como fuente y portadores de energía, se convirtieron también en recursos primarios para la generación de electricidad². Entre las renovables, la biomasa probablemente retomará una posición esencial, no sólo como portador de energía, sino también como constituyente de la variedad de productos químicos que contribuyen al bienestar de la sociedad.

Se espera que la población mun-

dial aumento de 7,3 a 11,2 mil millones hacia fin de siglo. En combinación con una mejora del nivel de vida, esto conducirá a un acelerado consumo de todas las materias primas y combustibles fósiles. La proyección indica que hacia fines de siglo se duplicará el consumo global de energía¹. Las demandas pronto superarán la capacidad actual de la infraestructura basada en recursos fósiles³. En particular, la industria química, que apuntala a la mayoría de las industrias, tiene un gran desafío por delante. Para abordar cuestiones claves como evolucionar a recursos renovables (o mejor dicho retornar a ellos), evitar procesos peligrosos y contaminantes, y fabricar productos seguros y compatibles con el medio ambiente, se deben desarrollar vías de síntesis y purificación de productos químicos y cadenas de suministro sostenibles y ecológicas.

La quimurgia, actualmente llamada química verde, es la rama de la química que se aplica a la agricultura o que utiliza los productos agrícolas como materias primas. Una definición más amplia dice que es el uso de recursos renovables, generalmente material vegetal o microbiano, para la producción de materiales y energía. La Quimurgia fue también un movimiento social durante los años 1920 y 1930 cuando había grandes excedentes de materiales agrícolas y problemas económicos severos en sectores rurales de Estados Unidos. El uso de productos agrícolas como materias primas industriales se consideró como medio para resolver los problemas económicos. Una consecuencia significativa de este movimiento fue la fundación de los laboratorios regionales del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA), sin dudas un gran referente hoy del tema a nivel mundial.

En su origen, son muchos los hitos destacados en esta disciplina: la fabricación de papel resistente a partir de pino, lo que lleva a la fundación de la industria de la pulpa; los primeros trabajos sobre la manipulación de proteínas vegetales, que condujo a tecnología para la producción de 'carne sintética'; el negocio de aceites vegetales y ácidos grasos usados en una amplia variedad de productos químicos que incluyen jabón, detergentes, emulsificantes, cosméticos y revestimientos³.

Una distinción que se puede hacer en el campo de la quimurgia es entre el uso de productos naturales que son cultivados únicamente con fines industriales y aquellos que se cultivan principalmente para elaboración de alimentos. Los árboles constituyen el mayor commodity renovable cultivado casi exclusivamente para uso industrial. Por otra parte, los commodities que se cultivan principalmente para alimentación se utilizan con fines industriales cuando la producción es excedente o no son aptos para el propósito previsto. Históricamente, cuando los excedentes agrícolas son altos, la distinción entre uso industrial y alimentario no es significativa. No son nuevas las grandes industrias basadas en productos alimenticios; por ejemplo, la separación de almidón de maíz y trigo para ser utilizados en la industria del papel y textil. En forma análoga, el aceite de semillas oleaginosas se epoxida para producir plastificantes y es el origen de una variedad de oleoquímicos derivados, como los mencionados en el párrafo anterior.

En resumen, el uso de biomasa como recurso industrial y/o energético no es un concepto nuevo, cuenta con más de dos siglos de historia. Luego, la era fósil retrasó el desarrollo de tecnologías sustentables, haciendo difícilmente competitivos

nuevos emprendimientos en escala de procesamiento de recursos renovables. Con las nuevas tecnologías genéticas en el campo de la biología, la intensificación de cultivos tradicionales y energéticos, los sistemas de cultivos y la aparición de nuevos recursos como las microalgas, la conversión de biomasa vuelve a tener un rol protagónico, como una vía para agregar valor económico a los productos de la esperada revolución verde.

■ TENDENCIAS EN BIORREFINERÍAS.

El término biorrefinería se acuñó hace poco más de dos décadas⁴ y, en sus orígenes, definió a aquellos polos procesadores de biomasa que además de producir alimentos y bienes de consumo generaban combustibles y potencia. Al desafío de valorizar biomasa, se suma actualmente la presión creciente de reducir el impacto ambiental de toda actividad humana. No ajeno a ello, la tendencia en refinación de biomasa traslada también el foco a los residuos. Tal como pretende esquematizar la Figura 1, al concepto de biorrefinación de la producción primaria, se suma la conversión de residuos producto de la agroindustria, los propios del consumo urbano e incluso los de la actividad agropecuaria.

En particular, los grandes polos procesadores de biomasa, como los ingenios azucareros, complejos oleoquímicos y plantas de pulpa y papel, son los precursores del concepto produciendo también biocombustibles (etanol, biodiesel y licores de lignina, respectivamente). Sin embargo, aún hoy enfrentan dificultades para viabilizar económicamente el procesamiento del 100% de sus residuos. Los que sin dudas se encuentran más maduros al respecto son los complejos oleoquímicos.

La Figura 2 esquematiza las etapas de procesamiento de semillas oleaginosas y los subproductos generados, cuyas aplicaciones se comercializan o investigan según la disponibilidad de tecnologías via-

bles económicamente. Así, del crushing de las semillas se separan las cáscaras que pueden ser valorizadas mediante tecnologías de licuación de biomasa para producir biocrudo y recuperación de productos

químicos⁵. Luego de la extracción del aceite, las proteínas, que constituyen aproximadamente el 80%, tienen aplicación directa en la industria alimentaria. Actualmente, las borras, producto de la etapa de

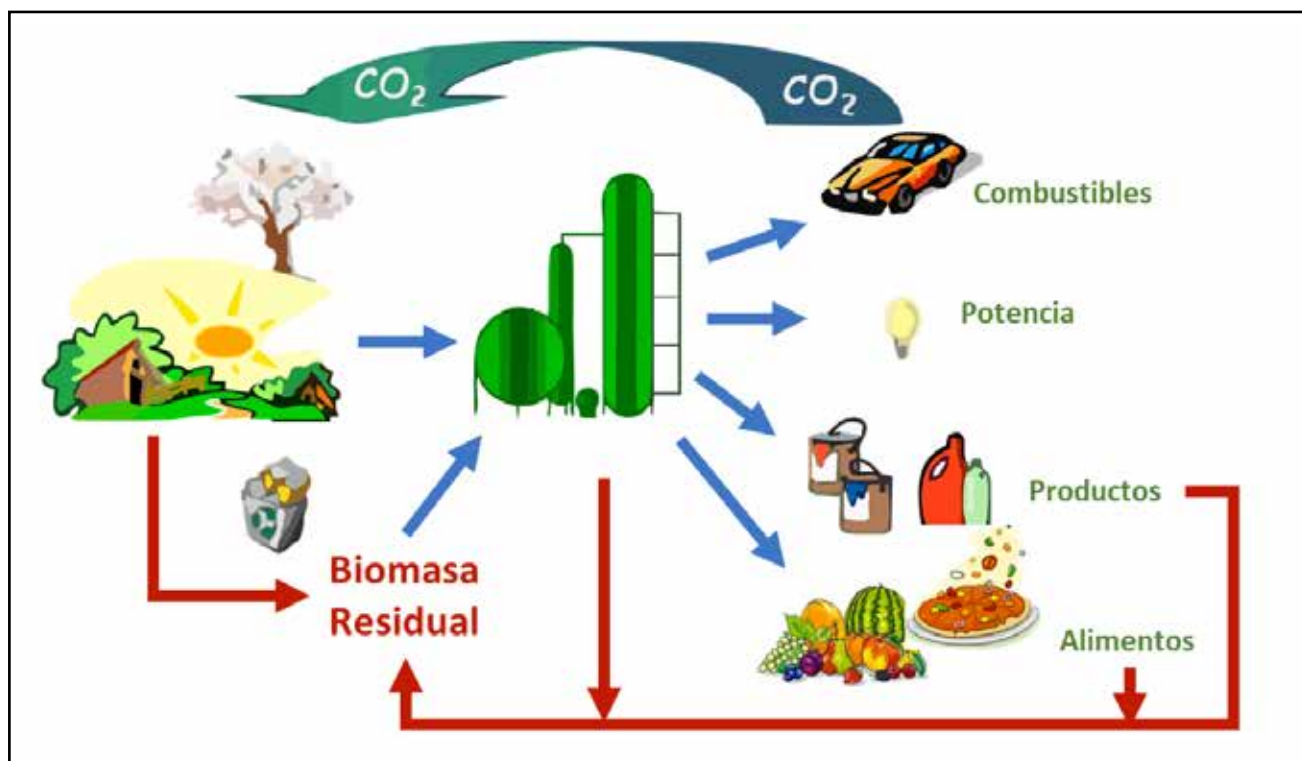


Figura 1: Biorrefinerías y procesamiento circular.

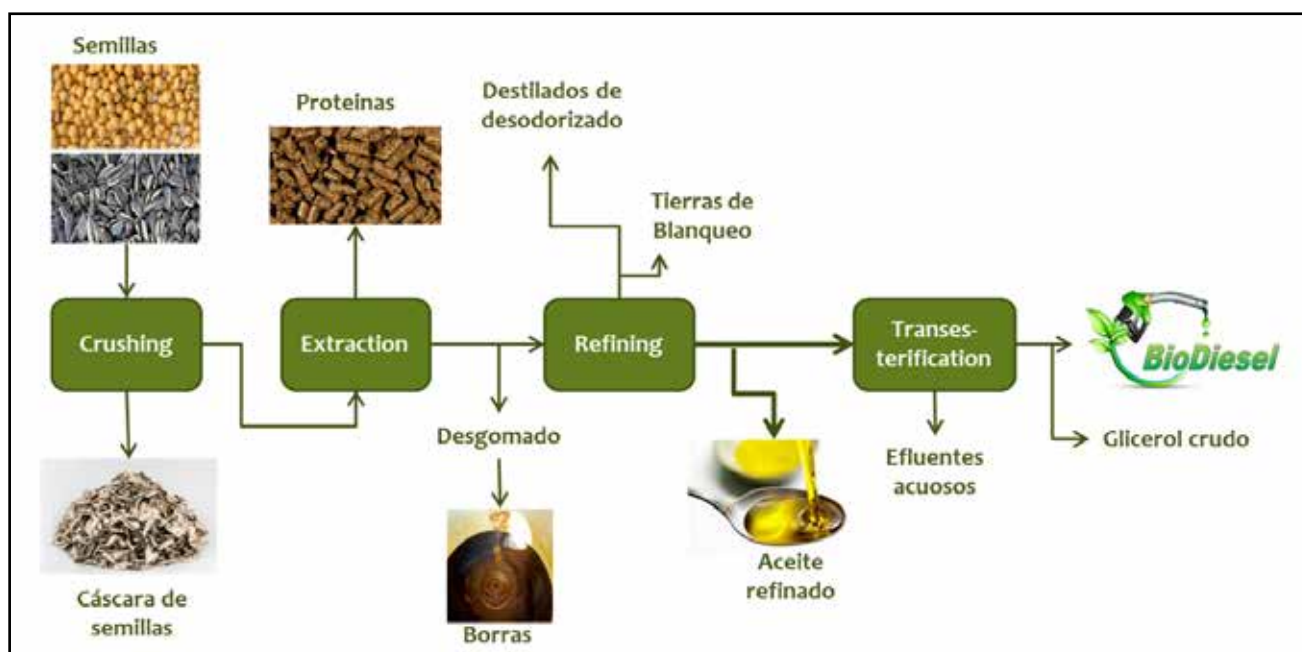


Figura 2: Biorrefinería de base oleaginosa y subproductos con potencial valorización.

desgomado, representan un residuo con problemas de disposición (sobre todo en el caso de la soja). Este subproducto puede ser valorizado mediante transformación termoquímica a alta presión, permitiendo producir biodiesel de la fracción lipídica y separar el contenido de agua de las mismas⁶. En el caso de los destilados de la etapa de desodorización del aceite, la empresa Argentina Advanced Organic Materials (AOM SA) produce a partir de ellos vitaminas y antioxidantes naturales, cuyo valor supera ampliamente sus contrapartes sintéticas, que abundan en el mercado. Además, con los restos de aceites AOM SA también produce biodiesel. Por último, las tierras de blanqueo, tienen un importante contenido de ceras que se investigan en su uso para el desarrollo de films comestibles para protección de frutas, alargando su vida en almacén⁷.

El potencial económico de los residuos queda demostrado con emprendimientos comerciales como el que lleva a cabo la empresa holandesa AVR que produce calor y potencia a partir del procesamien-

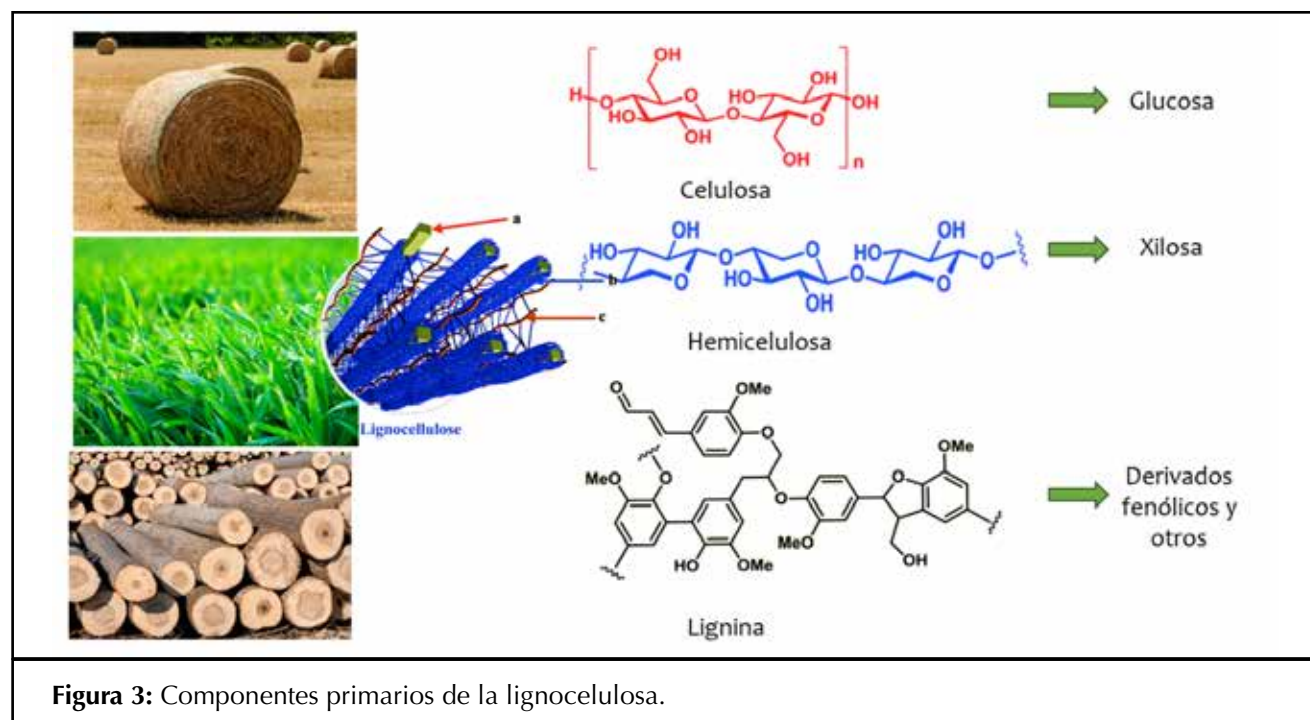
to de residuos urbanos importados a Holanda desde Italia e Inglaterra, pudiendo el proyecto financiar el transporte por miles de kilómetros de 400.000 toneladas de residuos por año. Cabe destacar, que cuando se indica el bajo costo de recursos residuales, éstos pueden incluso implicar costos negativos, si su procesamiento constituye una vía de reducir impacto ambiental regulado por normativas actuales.

El tipo y origen de los residuos puede ser muy diverso, ello obliga a clasificarlos por su descripción estructural (carbohidratos, lípidos, proteínas y lignocelulosa), y el desarrollo de tecnologías de conversión es acorde a la fracción a la que cada una esté abocada. La mayor parte de la biomasa (60-80%) consiste en carbohidratos, que se pueden dividir en carbohidratos de almacenamiento (almidón, inulina y sacarosa) y polisacáridos estructurales, como celulosa, hemicelulosa y quitina⁷. En particular, la lignocelulosa, el material fibroso que constituye las paredes celulares de las plantas, está disponible en cantidades muy gran-

des (se estima 20 Gt/año), pero es más difícil de convertir que la biomasa de primera generación, como la sacarosa y el almidón. La lignocelulosa está constituida por tres componentes poliméricos principales (ver Figura 3): lignina (~20%), celulosa (~40%) y hemicelulosa (~25%). Tal como indica la Figura 3, de cada una de estas fracciones se puede obtener, mediante tratamientos adecuados, glucosa, xilosa y compuestos fenólicos, respectivamente.

Son numerosos los estudios dedicados a la obtención de compuestos químicos y biocombustibles a partir de lignocelulosa. Isikgora y Becer⁸ realizaron recientemente una revisión del tema y reportan más de 200 compuestos químicos y sus rutas de síntesis a partir de la plataforma química que se deriva de la lignocelulosa.

Independientemente de si el producto final es un combustible líquido o una sustancia para la plataforma química, el primer obstáculo a superar es la conversión primaria de la lignocelulosa. Tiene que des-



polimerizarse y desoxigenarse parcialmente y existen básicamente dos rutas para lograr esto: hidrólisis y termoquímica. En este sentido, la química verde hace el camino inverso a las rutas petroquímicas. La figura 4 esquematiza dicho escenario, el procesamiento de combustibles fósiles en sus primeras etapas está constituido por hidrocarburos combustibles, que deben funcionalizarse (en general, mediante reacciones de oxidación) para producir materiales más complejos y polímeros. Por el contrario, la ruta verde tiene sus inicios en materiales polimerizados, a partir de los cuales se puede obtener una variedad de compuestos altamente oxigenados, y por ello de alta reactividad, que constituyen una plataforma química (Figura 5) a partir de la cual puede obtenerse una gran diversidad de materiales. En particular, la ruta a biocombustibles exige transformaciones que reduzcan el contenido de oxígeno en los compuestos de dicha plataforma,

con el objetivo de aumentar la densidad energética de los mismos.

La química verde es el diseño de productos químicos y procesos sustentables que reducen o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas. El concepto surgió hace 20 años con la introducción de los 12 principios fundamentales por parte de Paul T. Anastas y J. C. Warner⁸. Los principales objetivos que la química verde propone son:

- conversión máxima de reactivos en un producto determinado,
- producción mínima de desechos mediante un diseño de reacción mejorado,
- uso y producción de materias primas y productos renovables y no peligrosos,
- procesos más eficientes atómi-

ca y energéticamente.

■ BIOCMBUSTIBLES AVANZADOS.

Las tecnologías de conversión de biomasa no pueden desarrollarse a gran escala de manera independiente; toda la cadena de valor, desde la materia prima hasta los productos finales debe tenerse en cuenta para una implementación exitosa. Se requiere un enfoque integral, considerando prioridades de investigación y desarrollo a lo largo de toda la cadena de suministro: desde el origen de los recursos de biomasa, con énfasis particular en residuos y flujos de residuos, hasta la transformación de la biomasa en materiales, combustibles y calor (o electricidad), incluyendo los aspectos logísticos necesarios para transportar la biomasa o el portador de energía.

Por otra parte, la baja densidad másica y energética de los residuos

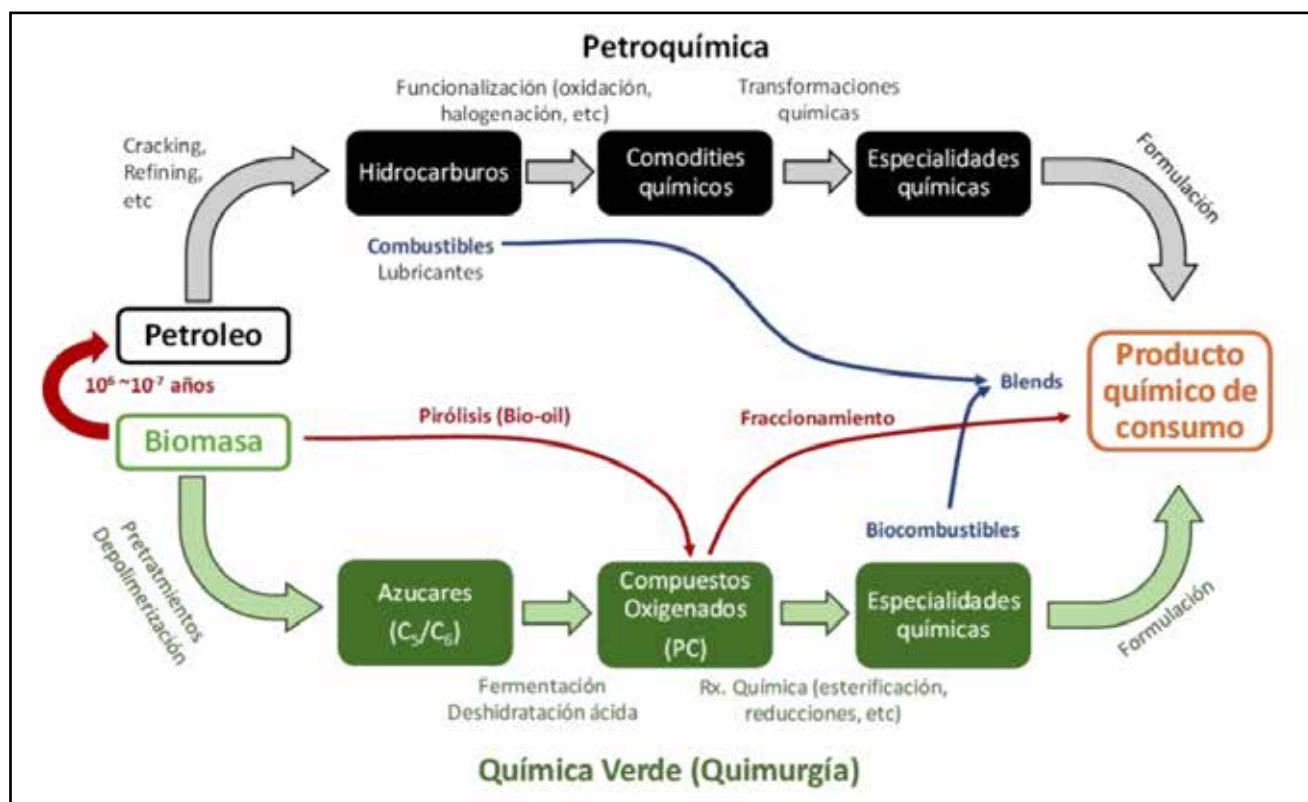
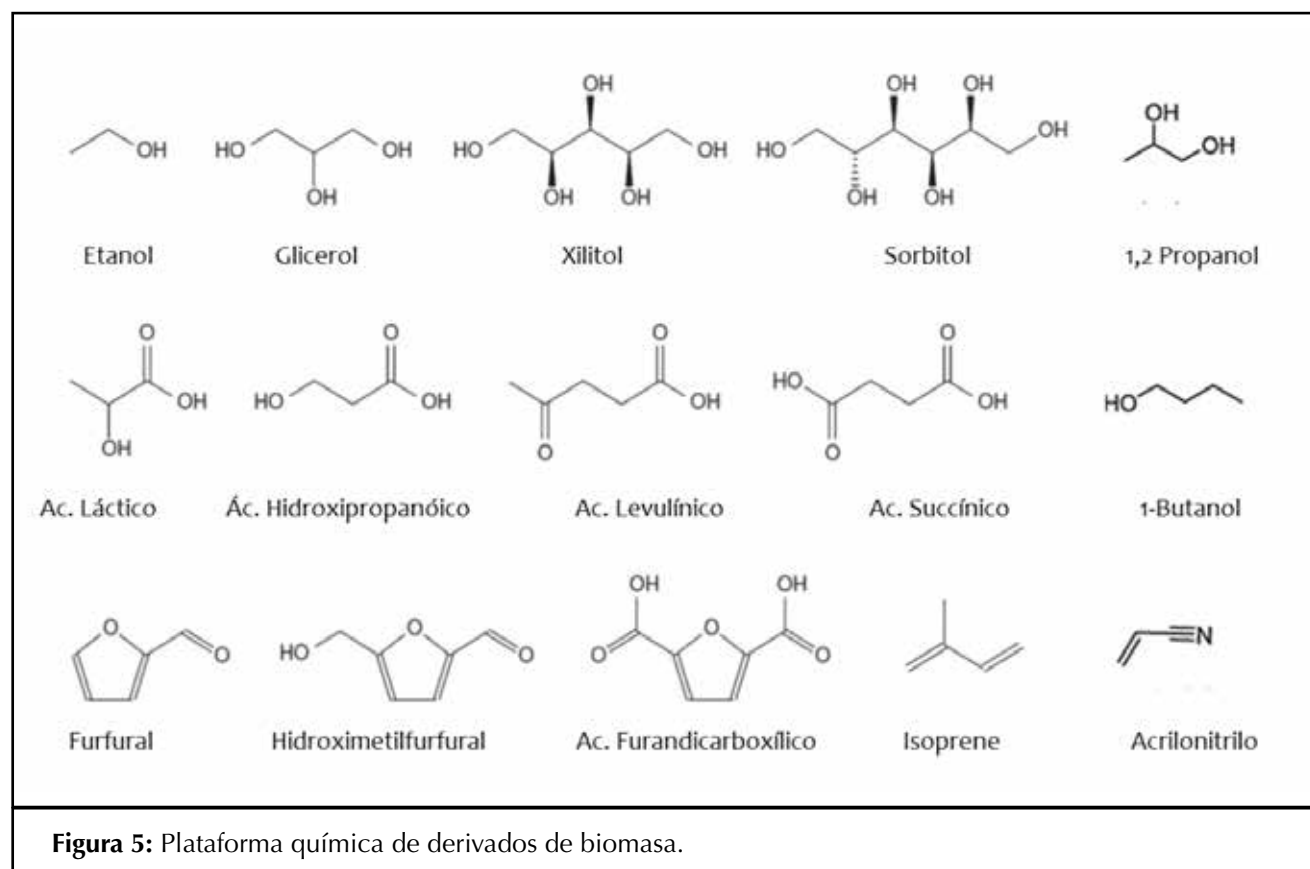


Figura 4: Comparación de rutas de transformación química del petróleo y la biomasa.⁵



lignocelulósicos dificulta su traslado a centros de procesamiento en escala. Por ello, el desarrollo de tecnologías de procesamiento en pequeña escala y distribuida es un tema candente de investigación. La pirólisis aparece como una alternativa para licuar biomasa distribuida, producir biooil (también llamado biocrudo), intermediario a procesar luego en biorrefinerías de escala. Este ejemplo u otros intermediarios que viabilicen la producción de biocombustibles son vitales para el impulso de los mismos.

Actualmente, sólo las biorrefinerías de primera generación, basadas en cultivos comestibles, son emprendimientos comerciales establecidos. Estas industrias tienen la ventaja de tratar con materias primas uniformes (aceites vegetales o azúcares de caña o maíz) y requieren procesos relativamente simples para producir etanol o biodiesel. Además del hecho desfavorable de utilizar mate-

rias primas comestibles, se demostró que los biocombustibles de primera generación aumentan las emisiones de CO₂ hasta un 20%, en comparación con combustibles fósiles, cuando se consideran los efectos del uso indirecto de la tierra⁹. Por el contrario, los biocombustibles elaborados a partir de biomasa residual (lignocelulósica o corrientes secundarias de procesos agroindustriales) pueden contribuir a mitigar la emisión de gases de efecto invernadero¹⁰. Por otra parte, a diferencia de las de primera generación, las biorrefinerías basadas en biomasa residual son inviables si se dedican a una sola materia prima y/o producto, debido a los muchos pasos operativos, altos costos de conversión y complejas etapas de separación y purificación.

La evolución de primera generación a biocombustibles avanzados, establece, o mejor dicho demanda, el uso de materias primas residuales. Asimismo, los biocombustibles

avanzados deben ofrecer ventajas sobre los hidrocarburos fósiles y los biocombustibles convencionales, logrando sistemas de propulsión limpios y altamente eficientes¹¹.

La Figura 6 muestra ejemplos de propiedades de nuevos candidatos como aditivos para gasolinas y combustibles diesel que se proponen en la literatura^{12,13}. Así, en el caso de aditivos para gasolinas derivados de biomasa, la Figura 6a muestra que 2-butanone y 2-metilfurano presentan menores emisiones de hidrocarburos y dilución de aceite que el clásico etanol y que el blend de gasolina con 10% de etanol (E10). En contra partida, como aditivo renovable para combustibles diesel, recientemente se propusieron los polioximetilen dimetil éter (OMEs), biocombustibles sintéticos oxigenados. A diferencia del diesel convencional, la combustión de OME exhibe una formación de partículas de hollín muy reducida e independien-

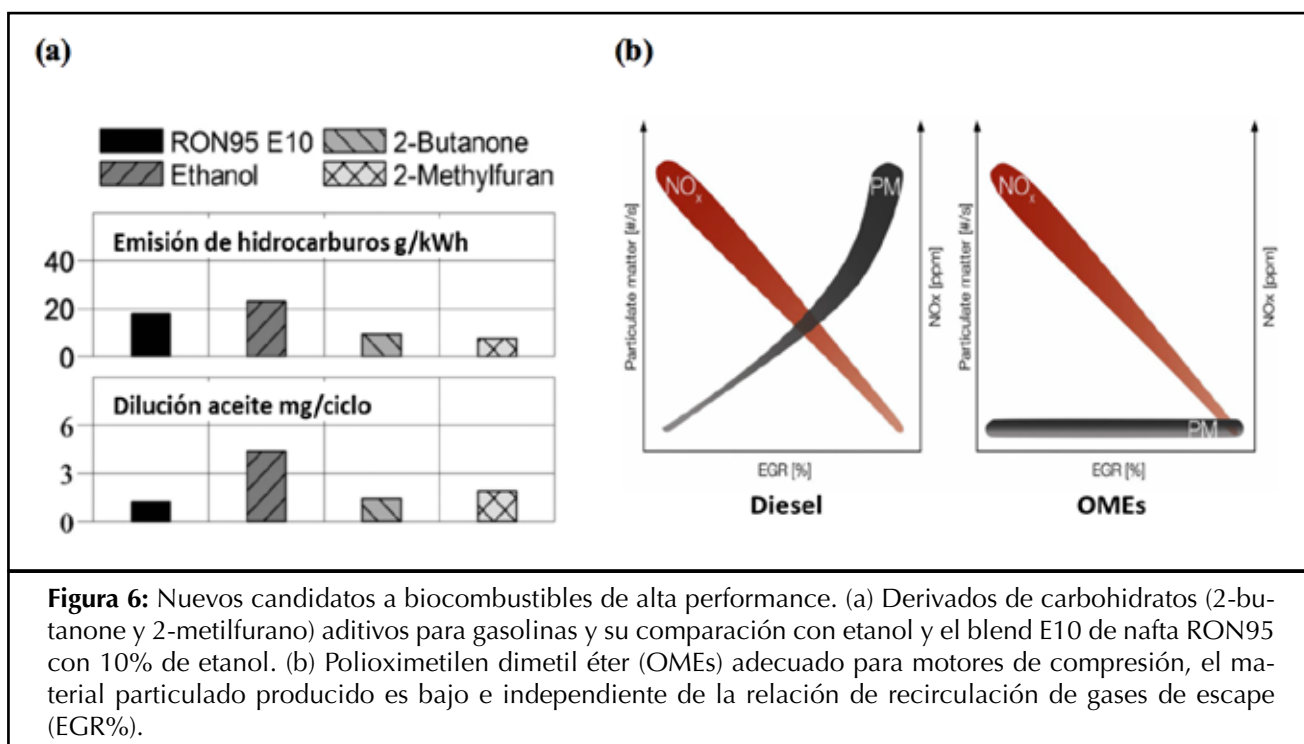


Figura 6: Nuevos candidatos a biocombustibles de alta performance. (a) Derivados de carbohidratos (2-butanone y 2-metilfurano) aditivos para gasolinas y su comparación con etanol y el blend E10 de nafta RON95 con 10% de etanol. (b) Polioximetilen dimetil éter (OMEs) adecuado para motores de compresión, el material particulado producido es bajo e independiente de la relación de recirculación de gases de escape (EGR%).

te de la proporción de recirculación de gases de escape (EGR%). Lo que permite reducir la emisión de los contaminantes óxidos de nitrógeno (NO_x), simplemente aumentando la EGR%.

■ PERSPECTIVAS FUTURAS.

La valorización de la biomasa es un área en permanente estudio, relevante de investigación y que continuará atrayendo el interés del sector industrial a medida que más y más consumidores estén preocupados por el impacto ambiental del uso de recursos fósiles no renovables. Además, se esperan beneficios económicos significativos si en futuros desarrollos tecnológicos se procesa biomasa residual. El notable potencial de la biomasa como fuente alternativa de productos químicos, combustibles y productos relacionados requiere nuevos conocimientos para procesar eficientemente materias primas complejas y diversas. En vista de estas premisas, las moléculas de la plataforma química derivada de la biomasa, sirven como un

punto de partida interesante, dando lugar a emprendimientos productivos de múltiples productos de origen biológico, esto es, al desarrollo de biorrefinerías.

Se pueden prever varios escenarios potenciales para biocombustibles en el futuro. En particular, actualmente, se observa menos presión sobre la voluntad de reemplazar los combustibles fósiles con biocombustibles, ya que otras energías renovables están creciendo rápidamente. Sin embargo, la biomasa es una fuente de moléculas interesantes para mejorar el rendimiento de los motores actuales y futuros. Los biocombustibles avanzados están en desarrollo y nuevos candidatos aparecen constantemente en la literatura.

■ REFERENCIAS.

1. E. Henrich, N. Dahmen, E. Dinjus, J. Sauer. (2015) The Role of Biomass in a Future World without Fossil Fuels, Chem. Ing. Tech., 87, 1667–1685.

2. Transformations to effective use biomass power for the world. (2015) Editores: W. van Swaaij, S. Kersten, W. Palz, , Pan Stanford Series on Renewable Energy.

3. J. P. Clark, Chemurgy, in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 3rd ed., Vol. 5, pp. 553–564.

4. Kamm, B., Kamm, M. (2004) Principles of biorefineries. Applied Microbiology and Biotechnology. 64, 137-145.

5. A.I.Casoni, M. Bidegain, M.A.Cubitto, N. Curvetto, M.A.Volpe. (2015) Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils, Bioresource Technology, 177, 406-409.

6. G. Soto, A. Velez, P. Hegel, G. Mabe, S. Pereda. (2013) Fatty acids recovery from vegetable oil wet sludge by supercritical alcoholysis. Journal of Supercritical Fluids, 79, 62-66.

7. Bäumler, E.R., Carelli, A.A., Martini, S. (2014) Preparation and physical properties of calcium pectinate films modified with sunflower wax. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116, 1534-1545.
8. Furkan H. Isikgora, C. Remzi Becer. (2015) Lignocellulosic Biomass: A Sustainable Platform for Production of Bio-Based Chemicals and Polymers. *Polym. Chem.* 6, 4497-4559.
9. Sheldon, R. A. (2016) Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass. *Journal of Molecular. A: Chemical.* 422, 3-12.
10. Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998) *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford, Oxford University Press
11. Clark, J. (2007) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82: 603–609. 605, DOI: 10.1002/jctb
12. Ragauskas, Arthur J. et al. (2014) Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, *Science* 344.
13. Baranowski, C.J., Bahmanpour, A.M., Kröcher, O. (2017) Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review. *Appl. Catal. B Environ.* 217, 407–420.
14. Fargione, J., Hill, J., Tilman, D., Polasky, S., Hawthorne, P. (2008) Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt. *Science.* 319, 1235–1238.
15. González Prieto, M., Fortunatti, M., Hegel, P., Pereda, S. (2018) Supercritical reactors for the production of advanced biofuels. *J. Supercritical Fluids* (en prensa).
16. Leitner, W., Klankermayer, S., Pischinger, S., Pitsch H., Kohse Hcinghaus K. (2017) Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production. *Angew. Chem. Int.* 56, 5412 – 5452.
17. Baranowski, C.J. Bahmanpour, A.M., Kröcher, O. (2017) Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review. *Appl. Catal. B Environ.* 217, 407–420.

HIDRÓGENO Y ENERGÍAS RENOVABLES: ANTECEDENTES Y PERSPECTIVAS EN ARGENTINA

Palabras clave: Hidrógeno, Energías Renovables, Ambiente, Gestión Distribuida de la Energía, Desarrollo Argentino.
Key words: Hydrogen, Renewable Energies, Environment, Distributed Energy Management, Argentine Development.

Resumen. Se brinda un panorama del hidrógeno y su relación con las energías renovables, potenciando su contribución decisiva al permitir el almacenamiento de energía en pequeñas, medianas y muy grandes cantidades, con el suministro de potencias en un extenso rango de valores.

Las propiedades físico-químicas del hidrógeno, su obtención a partir del agua y electricidad renovable, caracterizan la flexibilidad y manejo distribuido de sistemas de gestión integral de energía. Las aplicaciones por combustión – quemadores, motores alternativos, turbinas - y conversión electroquímica mediante pilas de combustible - dan como residuo solo vapor de agua. Constituyen un extraordinario aporte para cumplir con lo proclamado en la encíclica “Laudato Si (mayo 2015) El cuidado de la casa común”.

Los antecedentes en Argentina se remontan desde la década del 70 hasta la fecha, en una decena de instituciones académicas y de investigación y desarrollo, junto con la AAH (Asociación Argentina del Hidrógeno) fundada en 1996, las cuales han logrado, a escala de laboratorio y una planta experimental en Pico Truncado, ensayar motores, grupos electrógenos, quemadores, pequeñas pilas de combustible pem, vehículos, compresores y electrolizadores, entre otros. Como hito se logró la instalación de una pequeña planta piloto en la base Esperanza, Antártida Argentina.

Desde el año 2008, la empresa Argentina Hychico opera una planta de hidrógeno electrolítico de 120 nm³/h de hidrógeno, que mezclado con gas natural, alimenta un motogenerador de 1400 KW con reducción de gases GEI (gases de efecto invernadero). Una experiencia muy relevante es el almacenamiento subterráneo de hidrógeno con perspectivas de proyectar este concepto al almacenamiento de millones de metros cúbicos de hidrógeno.

En Políticas de Estado se sancionó en 2006 la Ley 26.123 para la Promoción del Hidrógeno. Hoy algunos miembros del Congreso Nacional trabajan en una actualización de la misma, en el marco de leyes recientes para la Promoción de Energías Renovables, 27.191, y Generación Distribuida de Energía.

En el ámbito internacional, Brasil cuenta con una importante experiencia en hidrógeno, incluyendo el desarrollo de un colectivo, al cual se está sumando Chile para el uso del hidrógeno en actividades mineras. Otras aplicaciones actuales presentan automóviles, camiones, trenes, autobuses, estaciones de servicio, pequeñas embarcaciones y submarinos funcionando a hidrógeno, en particular Alemania y Japón.

Además de las asociaciones nacionales del hidrógeno – aproximadamente 35 países – la IAHE (International Association for Hydrogen Energy) promueve, en su sentido más amplio, el desarrollo de la Economía y Civilización del Hidrógeno desde 1974. En códigos y estándares, desde 1994 la ISO TC/197 se dedica al desarrollo de normas para uso seguro y facilitación comercial de tecnologías del hidrógeno. Desde 2003 el IPHE (International Partnership for Hydrogen Economy) – entidad intergubernamental - nuclea a 18 países promoviendo el hidrógeno y, más recientemente, el Hydrogen Council 2017, inicialmente constituido por trece grandes empresas petroleras, de gases industriales y automotrices, tiene la determinación de posicionar al hidrógeno entre las soluciones clave en la transición hacia un sistema energético limpio y bajo en carbono.

The presentation provides an overview of hydrogen and its relationship with renewable energies, enhancing its decisive contribution by allowing the storage of energy in small, medium and very large quantities, with a wide range power supply. The physical-chemical properties of hydrogen, obtained from water and renewable electricity, characterize the flexibility and distributed use of integral energy management systems. Applications by combustion - burners, reciprocating engines, turbines - and electrochemical conversion by fuel cells - only produce water vapor as residue. They constitute an extraordinary contribution to fulfill the proclamation in the encyclical "Laudato Si (May 2015) The care of the common home".

Argentina's inherent background goes back to the 70's and, today, it is reflected in a dozen academic, research and development institutions, together with the AAH (Asociación Argentina del Hidrógeno) founded in 1996. These have achieved several projects, on a laboratory scale and an experimental plant in Pico Truncado, which test engines, generators, burners, small pem

Juan Carlos Bolcich

Asociación Argentina del Hidrógeno (AAH)
Presidente
Tarragó Ros 144 – (8400) Bariloche

E-mail: jbolcich@bariloche.com.ar,
bolcichjuan@gmail.com

fuel cells, vehicles, compressors and electrolyzers, among others. As a milestone, the installation of a small pilot plant was achieved at the Esperanza, Antártida Argentina base.

Since 2008, the Argentine company Hychico has operated an electrolytic hydrogen plant with 120 nm³/h of hydrogen which, mixed with natural gas, feeds a 1400 KW motor generator with GHG (greenhouse gas) reduction. A very relevant experience is the hydrogen underground storage with a view to projecting this concept to the storage of millions of cubic meters of hydrogen.

Law 26,123 for the Promotion of Hydrogen was sanctioned in 2006. Today some members of the National Congress are working on an update, within the framework of recent laws for the Promotion of Renewable Energy, 27.191, and Distributed Energy Generation.

At an international level, Brazil has significant experience in hydrogen, including the development of a hydrogen&fuel cell electric bus, and Chile is taking part in the use of hydrogen in mining activities. Other current applications involve cars, trucks, trains, buses, service stations, small boats and submarines running on hydrogen, in particular Germany and Japan.

In addition to the national hydrogen associations - approximately 35 countries - the IAHE (International Association for Hydrogen Energy) has promoted, in its broadest sense, the development of the Hydrogen Economy and Civilization since 1974. Regarding codes and standards, the ISO TC / 197 has been devoted to the development of standards for the safe use and commercial facilitation of hydrogen technologies since 1994. The IPHE (International Partnership for Hydrogen Economy) - an intergovernmental entity - has brought together 18 countries promoting hydrogen since 2003 and, more recently, the Hydrogen Council 2017, initially constituted by thirteen large oil companies, industrial gases and automotives, has the determination to position hydrogen among the key solutions in the transition to a clean and low-carbon energy system.

El hidrógeno permite almacenar energía en pequeñas, medianas, grandes y muy grandes cantidades, y entregar potencias en un extenso rango de valores.

El hidrógeno, de esa forma, potencia y hace posible el aprovechamiento y uso extendido de las fuentes renovables de energía, la mayoría de carácter intermitente, como el sol y el viento, para atender cualquier segmento de la demanda de servicios energéticos. Éstos también son variables a lo largo del día, los fines de semana y la estación del año en la que se encuentre.

El hidrógeno almacenado permite re-transformar en energía eléctrica, ofreciendo así un respaldo de potencia firme, al tiempo que como combustible, las tecnologías muestran su capacidad de uso en transporte e industria, entre otros.

En nuestro país, la Asociación Argentina del Hidrógeno (AAH), fundada en junio de 1996, reúne a un grupo de entusiastas, investigadores, desarrolladores de tecnología, ma-

yoritariamente del ámbito académico. Entre otras acciones publica - desde principios de 1998 - un boletín de difusión.

En la imagen (fig.1) se simbolizan lanchas pesqueras que también esperamos en un futuro próximo puedan emplear combustible hidrógeno

en la gran Pampa azul que constituye nuestro mar Argentino. La Pampa verde, con sus actividades tradicionales de carácter agrícola, como las más extensas zonas semi-desérticas que abarcan nuestro país desde el extremo sur al norte, y en la franja centro oeste, se hará factible multiplicar los recursos eólicos y solares



Figura 1: Hidrógeno y mar azul en lanchas pesqueras.

de muy buena calidad para abastecer – vía hidrógeno – todas estas actividades permanentes y trascendentes.

En mayo del 2015, su santidad el Papa Francisco, ha publicado la carta encíclica “Laudato Si” sobre el

cuidado de la casa común (Fig. 2). En ésta claramente se señala y se invita a un cambio de hábito o forma de vida para evitar fenómenos como el cambio climático / calentamiento global y todas sus consecuencias adversas para la humanidad. Para ello es imprescindible y mandatorio

el mayor uso de las energías renovables en la matriz energética en general. Esto no es solo la generación eléctrica, sino que también abarca los servicios finales energéticos de todo tipo .

La cadena sostenible que se muestra en la fig. 3 ejemplifica que, utilizando agua como materia prima y una energía renovable de donde se obtiene electricidad que alimenta equipos de electrólisis, logran obtener el hidrógeno y oxígeno gaseosos que, luego de ser aplicados para la obtención de calor, electricidad, movimiento y trabajo mecánico, se regeneran en agua químicamente pura, volviendo a cumplir un ciclo virtuoso y verdaderamente sostenible.

Un concepto vital para la humanidad y conveniente de instalar y operar en cada región y en cada comunidad, lo constituye la sinergia que por medio del hidrógeno involucra el manejo de energía limpia,

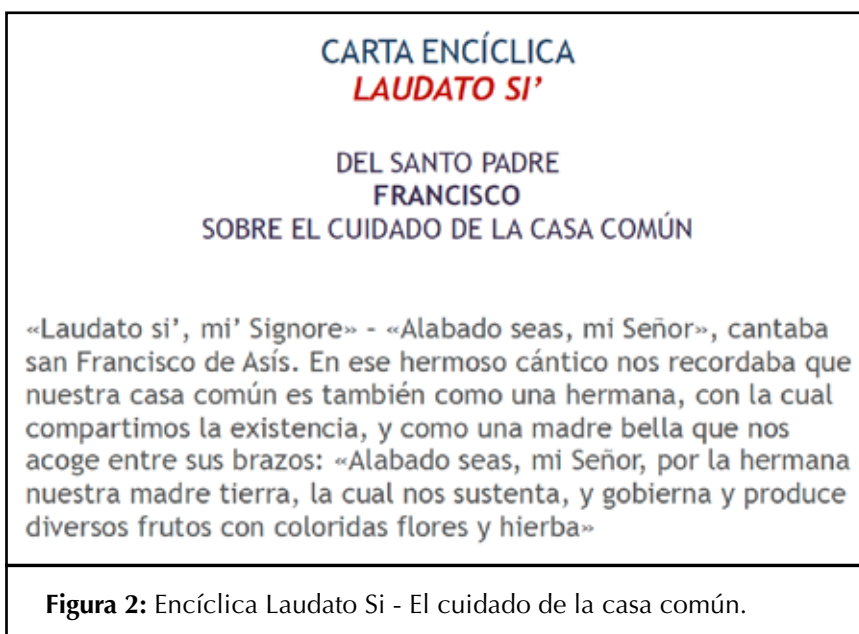


Figura 2: Encíclica Laudato Si - El cuidado de la casa común.



Figura 3: Cadena sostenible: energías renovables, hidrógeno, servicios energéticos, agua.

la disponibilidad de agua químicamente pura - que con el agregado de las sales en tipo y cantidad adecuada – se constituye en potable para beneficio de toda especie viviente, humanos y toda la escala animal y vegetal. De esa forma, con energía disponible en cada comunidad y agua de pureza controlada, se logrará la producción y optimización de alimentos sanos . (Fig. 4)

Una definición esclarecedora es la expresada por el Prof. Nejat Veziroglu en una de sus visitas a Argentina a principios del 2000: "La energía es el combustible de la economía." . (fig. 5)

Nuestra Patagonia se destaca por la presencia casi permanente de vientos persistentes y de alta intensidad que condicionan el crecimiento de árboles, generando una simetría llamativa como la mostrada en la fig. 6 . Ese extraordinario recurso eólico en tan extensa región – vía hidrógeno - nos ofrece un respaldo energético de alta calidad y competitividad económica que puede alcanzar el rango de los terawatts. Lo expresado tiene su fundamento conceptual en el gráfico de la fig. 7 donde se comparan distintas modalidades de almacenamiento de energía, en escala logarítmica. En los rangos menores de energía y potencia se ubican las baterías eléctricas de diferente tipo, como las de ión litio, mientras que el almacenamiento de energía como

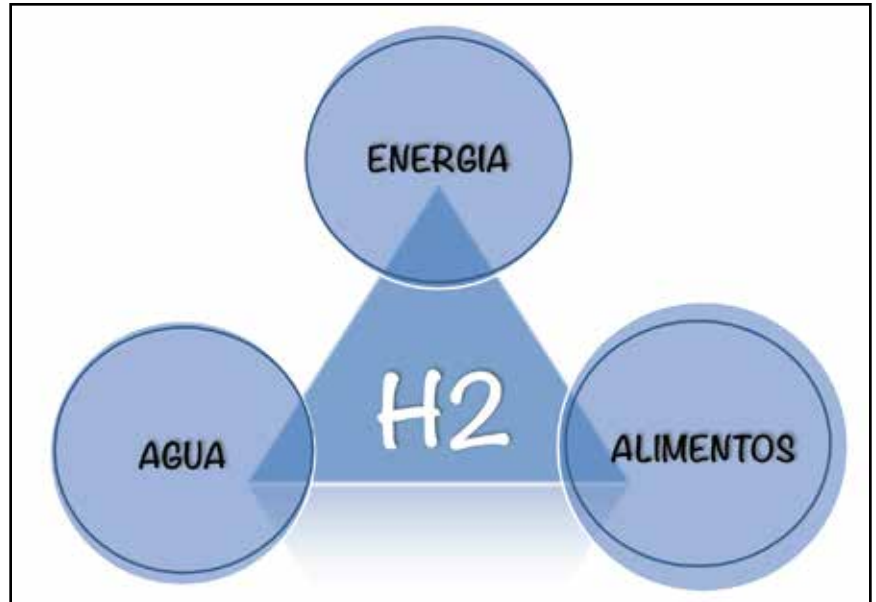


Figura 4: Sinergias energía limpia, alimentos frescos y agua potable vía hidrógeno.

ENERGÍA Y ECONOMÍA

- **Existe una relación muy cercana entre la economía y la energía.**

La Energía es el combustible de la Economía

- **Disponer de fuentes de energías limpias, baratas e inagotables puede dar enormes beneficios**

Profesor Nejat Veziroglu - Presidente de la IAHE

Figura 5: "La energía es el combustible de la economía" - declaración hecha por el Prof. Nejat Veziroglu, año 2003.



Figura 6: Árbol en meseta Patagónica de fuertes vientos.

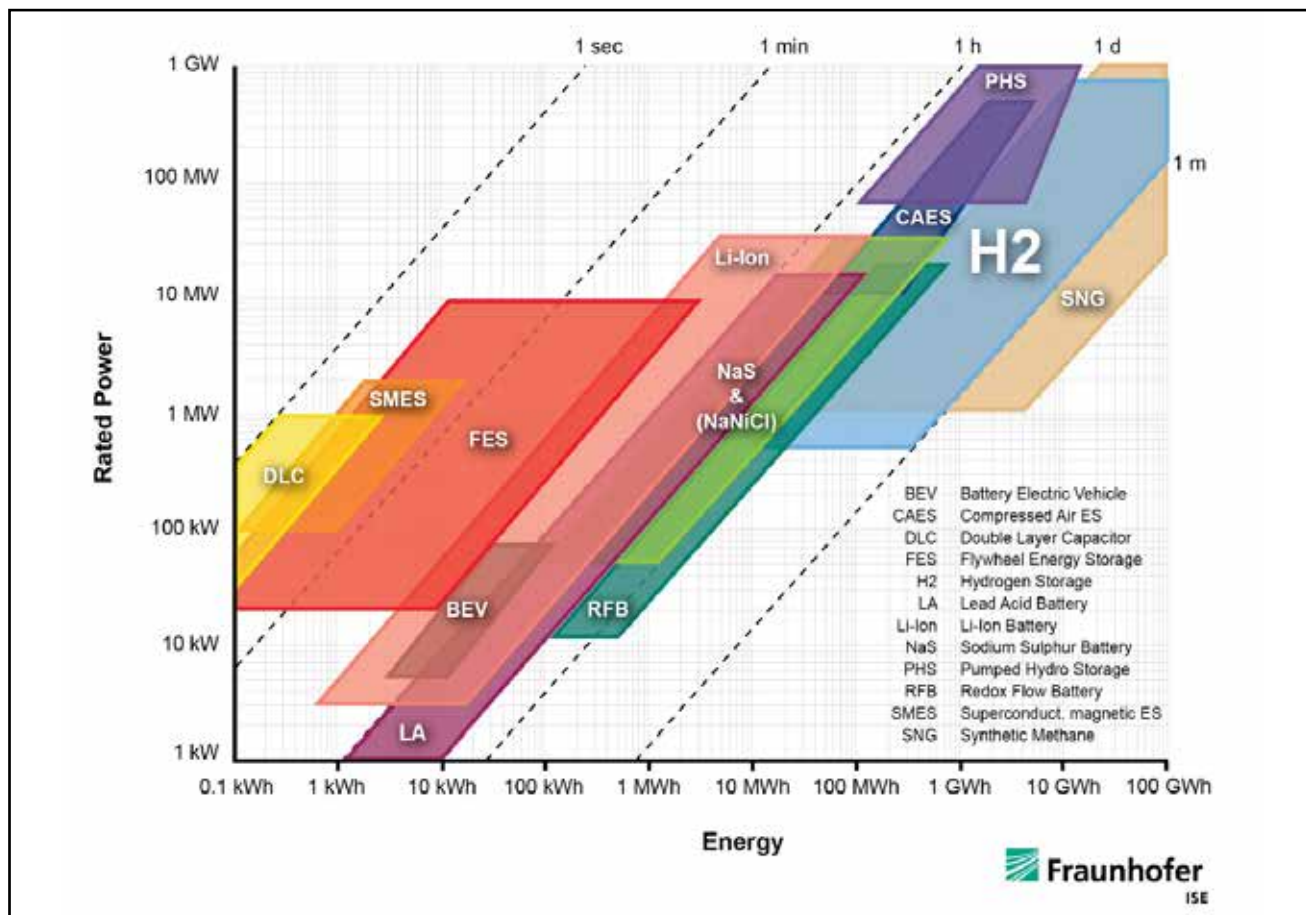


Figura 7: Capacidades de almacenamiento de energía y potencias disponibles para diversas tecnologías.

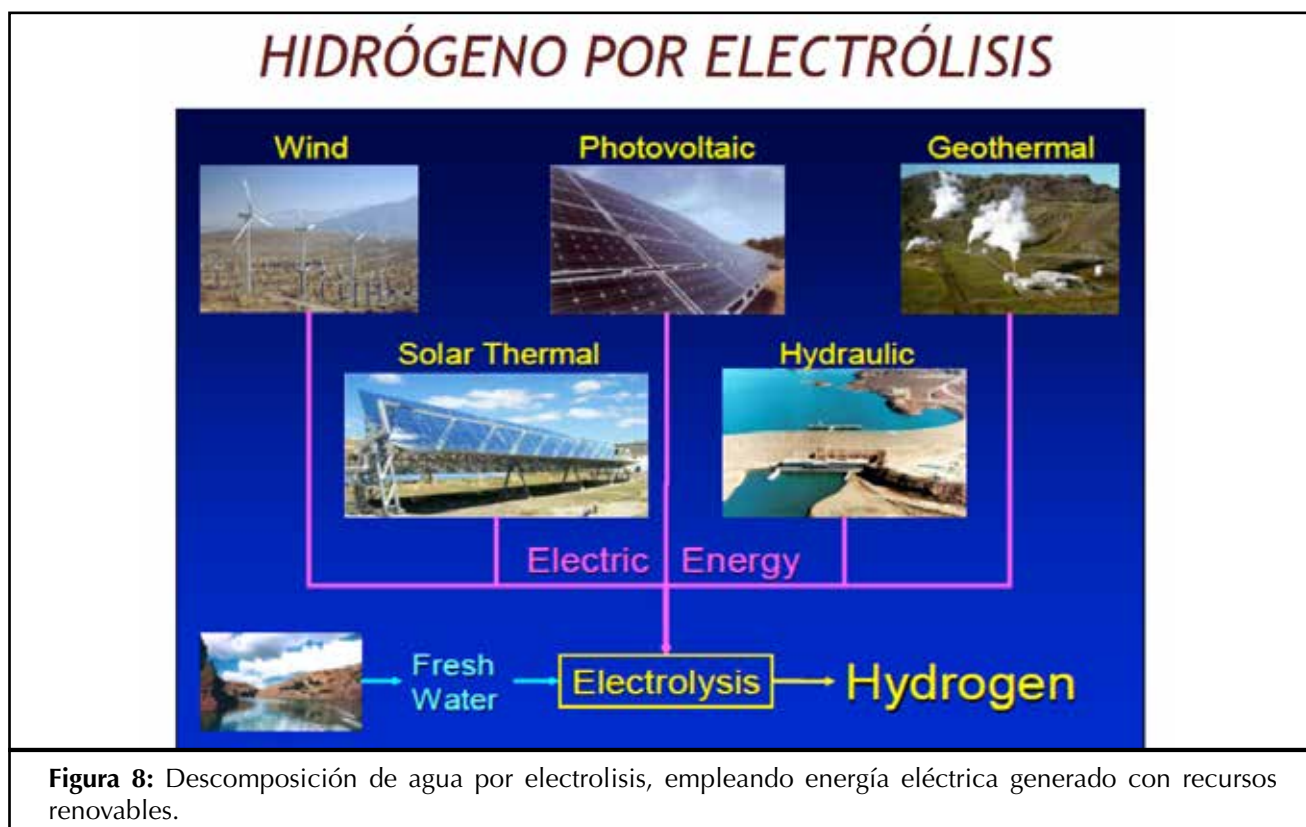


Figura 8: Descomposición de agua por electrolisis, empleando energía eléctrica generado con recursos renovables.

aire comprimido y bombeo de agua ocupan una porción intermedia superior, y el mayor rango de energías y potencias sólo es alcanzable con el almacenamiento masivo de hidrógeno y/o un gas natural (metano sintético). Existen numerosos trabajos y tecnologías para sintetizar un átomo de carbono con cuatro de hidrógeno, debiéndose destacar que el componente más oneroso es el hidrógeno. Lo expuesto permite pensar ciertamente en un reemplazo progresivo, no traumático, de los combustibles fósiles hacia las fuentes renovables de energía convertidas en tecnologías prácticas y aplicables vía la electricidad y el hidrógeno. En el caso del metano sintético, su diferencia con el metano denominado de origen fósil, sólo difiere en su "partida de nacimiento" (la molécula es CH₄).

El hidrógeno es el elemento más simple y abundante del universo, es inagotable, y el residuo de su com-

combustión o conversión electroquímica en electricidad es vapor de agua. (Figs. 8 y 9).

Un dispositivo extraordinario de muy alta eficiencia en todo rango de potencia (45 – 50 %) son las máquinas electroquímicas estáticas

denominadas pilas o celdas de combustible (figura 10). La pila de combustible produce energía eléctrica, agua y calor en un rango de temperatura moderada. Conceptualmente se puede interpretar como un electrolizador en forma inversa.

VENTAJAS DEL HIDRÓGENO

- ✓ **ES EL ELEMENTO MÁS SIMPLE Y ABUNDANTE DEL UNIVERSO**
- ✓ **INAGOTABLE**
- ✓ **EL RESIDUO DE SU COMBUSTIÓN ES VAPOR DE AGUA**

Figura 9: Ventajas principales del hidrógeno.

Pilas o Celdas de Combustible (FC)

Son máquinas electro-químicas estáticas - 1876

- **Eficiencia > 50%**
- **Silenciosas**
- **Se alimentan con hidrógeno + aire/ O₂**
- **Producen:**
Energía eléctrica
Agua
Calor
- **Duración > 8.000 horas**

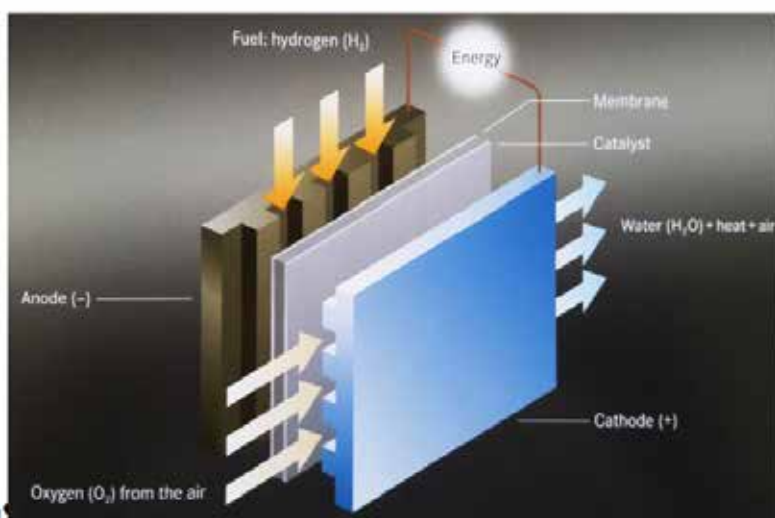


Figura 10: Esquema de una pila de combustible unitaria.

Haciendo un poco de historia, en nuestro país se desarrolló en los años 1997-1998, apoyado por la Usina Popular Cooperativa de la ciudad de Necochea, en un automóvil

gentilmente cedido por la empresa Renault Argentina – Renault 9 –que, con un diseño e implementación totalmente Argentinos, se convirtió en modificaciones al motor median-

te, para funcionar con hidrógeno. La conversión demandó diseñar y construir inyectores específicos de importante volumen por la baja densidad del hidrógeno gaseoso, junto con la electrónica de control correspondiente. Al automóvil se lo bautizó con el nombre de “Quequen 1” y permitió experiencias inéditas en nuestro país para que el motor de un automóvil se alimente con hidrógeno como combustible exclusivo . (Fig. 11).



Figura 11: Primer automóvil Argentino con motor de combustión interna 100% a hidrógeno.

En la siguiente figura 12 se muestra otro desarrollo Argentino: la implementación del motor de una camioneta Ford Ranger, cedida por Panamerican, de Comodoro Rivadavia. Su motor se adaptó para que funcionara con una mezcla de gas natural más 20% de hidrógeno en volumen. Esta conversión es más simple y podría permitir la introducción del hidrógeno como combustible simultáneo en diversos vehículos. A medida que mayor cantidad



Figura 12: Camioneta adaptada para combustible mezcla gas natural - hidrógeno.

de hidrógeno se utilice, se reducen las emisiones de GEI (gases de efecto invernadero). La camioneta mostrada formó parte de los equipos demostrativos de la Planta Experimental Hidrógeno Pico Truncado Santa Cruz (desde 2003 a 2012).

Una reseña de la planta experimental de hidrógeno de Pico Truncado (Figs. 13 y 14) comprende la instalación de dos electrolizadores – el primero cedido por la universidad de Quebec A Trois Rivieres, laboratorio de hidrógeno, de 1 m³ normal de H₂ por hora, el cual desde el año 2005 permitió ganar experiencia y realizar ensayos de laboratorio con hidrógeno producido en ese lugar.

Un segundo electrolizador construido en nuestro país por el ITBA (2011 a 2013) todavía con ensayos pendientes de puesta a punto y optimización, se instaló en la planta experimental. Lo importante es que se trata de un equipo diseñado y construido íntegramente por convenio entre la planta experimental de hidrógeno y el ITBA.

Con la perspectiva de incrementar las capacidades de producción de hidrógeno y experimentar en equipos de mayor tamaño, se adquirió a una firma Suiza, un equipo de mayor potencia. En el año 2014 se lo emplazó en su lugar, sala de electrolizadores. A la fecha está pendiente completar parte de la instalación de servicios accesorios y su correspondiente puesta en marcha.

La planta experimental consta también de una sala-laboratorio donde se han realizado experiencias en pequeña escala en almacenamiento de H₂ en forma de hidruros, desarrollo de quemadores catalíticos y su aplicación en hornos para uso doméstico, pequeña pila de combustible y grupo electrógeno que funciona con H₂ exclusivamen-



Figura 13: Planta Experimental de Hidrógeno Pico Truncado, Santa Cruz, puerta de ingreso.



Figura 14: Compresor de hidrógeno Industria Argentina.

te en muy baja potencia – rango de hasta 2 KW - todo desarrollado en Argentina.

Otra sala está destinada a la preparación de motores de combustión interna para que funcionen con hidrógeno como combustible exclusivo o simultáneo, en mezclas con gas natural.

Todas las dependencias citadas han sido diseñadas y construidas

con un sobretecho que garantiza una ventilación natural que evite mezclas explosivas aire-hidrógeno. Asimismo, hay un sistema de detección de hidrógeno de alta sensibilidad en cada una de las salas y un pasillo de servicio que los vincula.

Otras dependencias están constituidas por un aula, oficina, biblioteca y servicios administrativos; otro edificio destinado al almacenamiento de agua que se bombea en el mis-

mo lugar desde una profundidad de 80 metros. El agua es de alto contenido salino, por lo que se instalaron tres equipos de ósmosis inversa que permiten obtener un agua de alta pureza, compatible para alimentar a los electrolizadores, y con éstos, descomponer el agua: dos volúmenes de H₂ por cada volumen de oxígeno.

Los gases pasan a respectivos tanques de acero inoxidable como todo el sistema de tuberías y válvulas construidos con este material para un almacenamiento transitorio. De allí pueden ser utilizados en laboratorio o comprimidos en buffer de alta presión – hasta 200 bar – para ser cargados en cilindros respectivos, o vía un surtidor (dispenser) suministrar a vehículos que pueden funcionar con H₂ o con mix de gases – gas natural + H₂ al 20%. El conjunto constituye una estación de servicio para carga de hidrógeno de uso vehicular.

Los compresores de gases – también construidos en nuestro país - han sido adecuados para ser refrigerados con agua. El agua de refrigeración integra un subsistema de agua caliente hasta 80 grados centígrados que, por medio de intercambiadores de calor, disipan y brindan condiciones ambientales adecuadas y controladas en suelos de invernaderos instalados para lograr una sinergia y un uso más eficiente de la energía, mayor exergía. Esto se traduce en la producción de alimentos frescos que, junto con el manejo de agua de salinidad controlada, permiten una mayor productividad en los invernaderos, la disponibilidad de agua y la obtención de combustible limpio por medio del hidrógeno. Éste es un modelo inicial que creemos muy conveniente para aplicar en diversos lugares, especialmente en áreas de baja densidad poblacional, para que cada comunidad pro-

duzca estos elementos básicos para la vida: energía limpia, alimentos frescos y agua potable.

En la Patagonia, a partir de los fuertes vientos, y en la extensa zona semiárida sur, centro y norte del país se puede tener el mismo tipo de instalaciones.

Un producto de la planta experimental de hidrógeno de Pico Truncado – Santa Cruz - es el “MAEL 1”

(modulo Argentino de energía limpia 1) instalado en diciembre del 2008 en la Base Esperanza, Antártida Argentina. El mismo conforma una cadena energética integral desde la turbina eólica, electrolizador, cilindros de almacenamiento de oxígeno e hidrógeno, aplicaciones como pila de combustible de laboratorio, moto generador, cocina y hornos . (Figs. 15, 16 y 17).

La empresa Argentina Hychico

Un producto de la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado, Santa Cruz, es el **MAEL 1 (Modulo Argentino de Energía Limpia 1)**

Instalado en Diciembre del 2008 en la Base Esperanza, Antártida Argentina.

El mismo conforma una cadena energética integral desde la turbina eólica, electrolizador, cilindros de almacenamiento de oxígeno e hidrógeno, aplicaciones como pila de combustible de laboratorio, moto generador, cocina y hornos

Figura 15: Módulo Argentino de Energía Limpia 1 - presentación.

MAEL - Modulo Argentino Energía Limpia




Figura 16: Turbina eólica Zvalt, electrolizador ITBA, horno Zvalt, celda elemental de combustible.

ha instalado en Diadema, Comodoro Rivadavia, Chubut, Patagonia una planta de hidrógeno, inaugurada en 2008 y un parque eólico de 6,3 MW en el año 2011. Tiene dos electro-
lizadores con una capacidad total

de 120 NM³/h de hidrógeno y 60 NM³/h de oxígeno. El hidrógeno de alta pureza (99,998%) es mezclado con gas natural para alimentar a un genset de 1.4 MW equipado con un motor de combustión interna, especialmente adaptado para operar con gas rico y/o pobre mezclado con H₂. Vale la pena mencionar que el hidrógeno producido de alta pureza es especialmente apropiado para el uso en celdas de combustible. Adicionalmente, el rango de concentración de hidrógeno logrado (hasta un 42%) está por encima de los rangos comunes para estos motores, y han demostrado buena performance y efectividad al reducir CO₂ y emisiones de NO_x. El oxígeno producido – también de alta pureza (99,998%) – se vende en altas presiones en los mercados de gas industrial . (Figs. 18, 19 y 20).



HYDROGEN PLANT - HYCHICO

It has two electrolyzers with a total capacity of 120 Nm³/h of hydrogen and 60 Nm³/h of oxygen. The high purity hydrogen (99.998%) is mixed with natural gas to feed a 1.4 MW genset equipped with an internal combustion engine especially adapted to operate with rich and/or poor gas mixed with hydrogen.

It is worth noting that the high purity hydrogen produced is especially suitable for use in fuel cells.



Figura 19: Electrolizadores alcalinos, Planta Hychico.

HYDROGEN PLANT - HYCHICO

Additionally, the hydrogen concentration rates achieved (up to 42%) are above the customary international ranges for these engines, and have shown good performance and efficiency in reducing CO₂, CO, and NO_x emissions.

The oxygen produced, also of high purity (99.998%), is sold at high pressure in the industrial gas market.



Figura 20: Motogenerador Jenbacher - GE, 1415 Kwatt. Funciona con mezclas gas natural + hidrógeno.

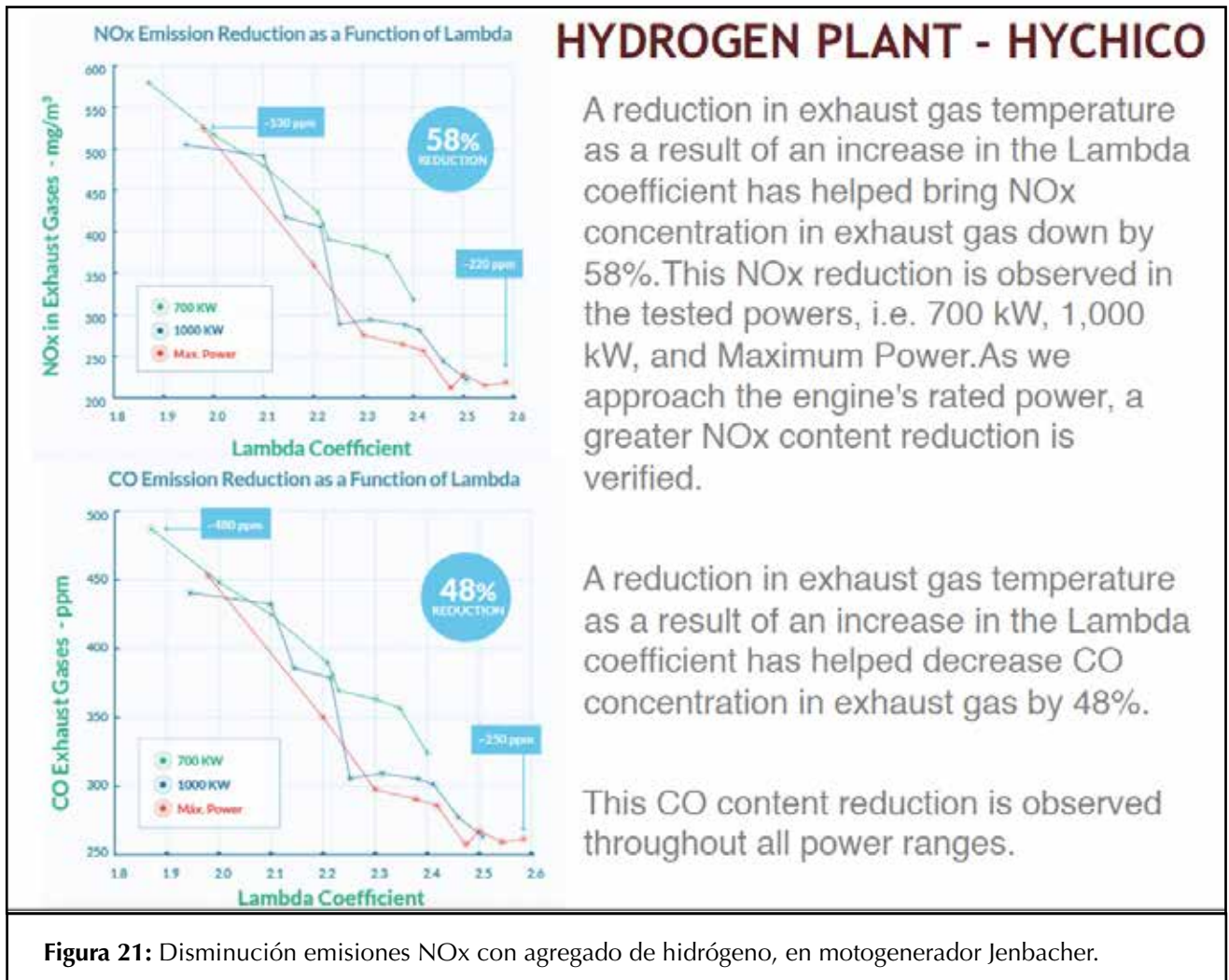
La reducción de temperatura en los gases de escape como resultado del incremento del coeficiente LAMBDA, ha ayudado a bajar la concentración de NOx a un 58%. Esta reducción de NOx se observa en las potencias testeadas – ej.: 700 KW, 1.000 KW, y potencia máxima. A medida que nos acercamos a la máxima potencia del motor, se verifica que hay una reducción en el contenido de NOx.

El incremento del coeficiente LAMBDA también aporta a la disminución de la concentración de CO - monóxido de carbono - en los gases de escape en un 48%. La reducción del CO se observa en todo el rango de potencias del motogenerador . (Fig. 21).

Una experiencia muy relevante es la que Hychico está llevando adelante con el almacenamiento subterráneo de hidrógeno, a 800 metros bajo el nivel del suelo, en un pozo depletado de hidrógeno. Está vinculado a la experiencia Europea denominada “Hyunder”. Esta alternativa tecnológica puede brindar la capacidad de almacenamiento masivo de hidrógeno, rango de cientos de miles a millones de metros cúbicos de hidrógeno, a un costo muy competitivo.

Una imagen aérea con los puntos principales de la instalación se brindan en la fig. 22. Para conectar la planta de hidrógeno con el cabezal del reservorio seleccionado para la prueba piloto, se tendió una cañería de 2,3 km.

Otra de las actividades relevantes que se vienen desarrollando en nuestro país, desde 1997, es la atención y participación en la elaboración de normas, códigos y estándares, denominado comité técnico ISO / TC 197, por medio del IRAM, donde funciona el respectivo comité local de hidrógeno. El objetivo principal comprende aspectos de seguridad en el manejo del hidrógeno en toda su cadena, desde la producción, almacenamiento, transporte, distribución y aplicaciones. Asimismo, por medio de normas, se facilitará el intercambio de componentes a escala global. Actualmente la secretaría funciona en el Standard Council de Canadá – SCC. Veinte países actúan en calidad de miembros participantes y otros doce países en calidad de miembros observadores . (Fig. 23).



Underground Hydrogen Storage

It is estimated that the hydrogen storage pilot project will be completed by the end of 2014 or early 2015.
European project HyUnder (www.hyunder.eu)



Figura 22: Almacenamiento subterráneo de hidrógeno.

Comité Técnico ISO TC 197



Actualmente el TC 197 de ISO cubre en su alcance la Normalización en el campo de los sistemas y dispositivos para la producción, almacenaje, transporte, medida y utilización del hidrógeno existiendo una serie de 15 grupos de trabajo activos a nivel global.

Secretariado: SCC (Standard Council Canada)

Países miembros Participantes: 20

Alemania, Argentina, Canadá, China, Dinamarca, Egipto, España, Estados Unidos de América, Federación Rusa, Francia, Holanda, India, Italia, Japón, Noruega, Nueva Zelandia, República Checa, República de Corea, Reino Unido y Suecia

Países miembros Observadores: 12

Australia, Austria, Finlandia, Hong Kong, Hungría, Polonia, República Islámica de Irán, Rumania, Serbia, Sri Lanka, Tailandia y Turquía


En Argentina la normalización es cubierta por IRAM 

Figura 23: Códigos, normas y estándares, Comité H2 en IRAM, representante ISO, desde 1997 por iniciativa AAH (Asociación Argentina del Hidrógeno).

Entre los laboratorios e instituciones del ámbito académico que se dedican al hidrógeno, podemos citar:

- Comisión de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche y Centro Atómico Constituyentes. Almacenamiento de hidrógeno en forma de hidruros, materia-

les para pilas de combustible de alta temperatura, óxidos sólidos, fragilización por hidrógeno en metales.

- Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires. Laboratorio de mecánica y máquinas térmicas. Evaluación de motores en banco de ensayo que funcionan con H₂ en mezclas combustibles.
- ITBA, Instituto Tecnológico Buenos Aires. Tecnologías del hidrógeno “power to gas” (esto se refiere al aprovechamiento de la generación eléctrica, especialmente desde las fuentes renovables y variables como la eólica y solar, para la obtención de combustible hidrógeno) . (Fig. 24).

ITBA

Power To Gas

H₂ Technology

Lic. Ricardo Lauretta
Dr. Pedro Orbaiz

- Electrolizadores Alta Presión, hasta 900 bares
- Almacenamiento Tubos Arrollados Alta Presión
- Motores, Ómnibus

Figura 24: Desarrollos ITBA, Instituto Tecnológico Buenos Aires.

4-Mobility

Problem

Surface urban transport constitutes a major problem for most big cities:

- Traffic congestions;
- Air pollution (health concerns and climate change);
- Acoustic pollution;

Proposed solution

Background: Collaboration between Mercedes Benz Argentina and ITBA.

Objective: Convert a MB OH 1618 L-SB Diesel Bus platform to run as a H₂ fuelled series hybrid bus.

Time frame: 3- 4 years

Figura 25: Conversión bus diesel a hidrógeno, ITBA.

Los temas involucran:

- a) El desarrollo de electrolizadores, como el fabricado para la planta experimental de Pico Truncado, con presión de salida a 30 bares e incluso en otros modelos para alcanzar la presión de 900 bares. Esto evita el empleo de compresor de hidrógeno.
- b) Almacenamiento de hidrógeno en tubos, tipo bobinas, de bajo diámetro, facilitando así el empleo de altas presiones.
- c) Motores de combustión que funcionen con hidrógeno, su aplicación en ómnibus.

laboratorios y expertos a escala global entre los que nos sumamos, seguirán siendo una alternativa para el uso del hidrógeno en el transporte. Los consumos específicos en motores pueden ser del orden de un 20% mayor que los sistemas de pila de combustible. Si es necesario el uso de calefacción en el transporte, la expectativa es que el consumo puede compararse con el de pilas de combustible. Detalles de la implementación y la ubicación de los principales componentes, se brindan en las figuras 25 y 26.

Pasando al ámbito internacional, nos parece interesante citar primeramente el caso de dos países vecinos:

- Brasil - Universidad Federal de Rio de Janeiro, laboratorio H2, COPPE - está desarrollando una

versión de colectivo urbano con pila de combustible y baterías. El consumo medido se ubica en 8-9 kilogramos de H2 para cien kilómetros de recorrido. Los componentes principales y una imagen del colectivo se muestran en la figura 27. La próxima conferencia mundial de energía del hidrógeno – 22nd World Hydrogen Energy Conference (WHEC – fig. 28) – se realizará en Brasil (junio 2018), siendo el director del citado laboratorio, el chairman del evento mencionado.

- Chile desarrolló en mayo pasado su primera conferencia de hidrógeno. Con el apoyo del GIZ de Alemania, analizan el empleo del hidrógeno como combustible simultáneo en minería - esto significa disminuir el consumo de

En el caso de los motores, éstos por su alta confiabilidad, larga duración y bajo costo, para algunos

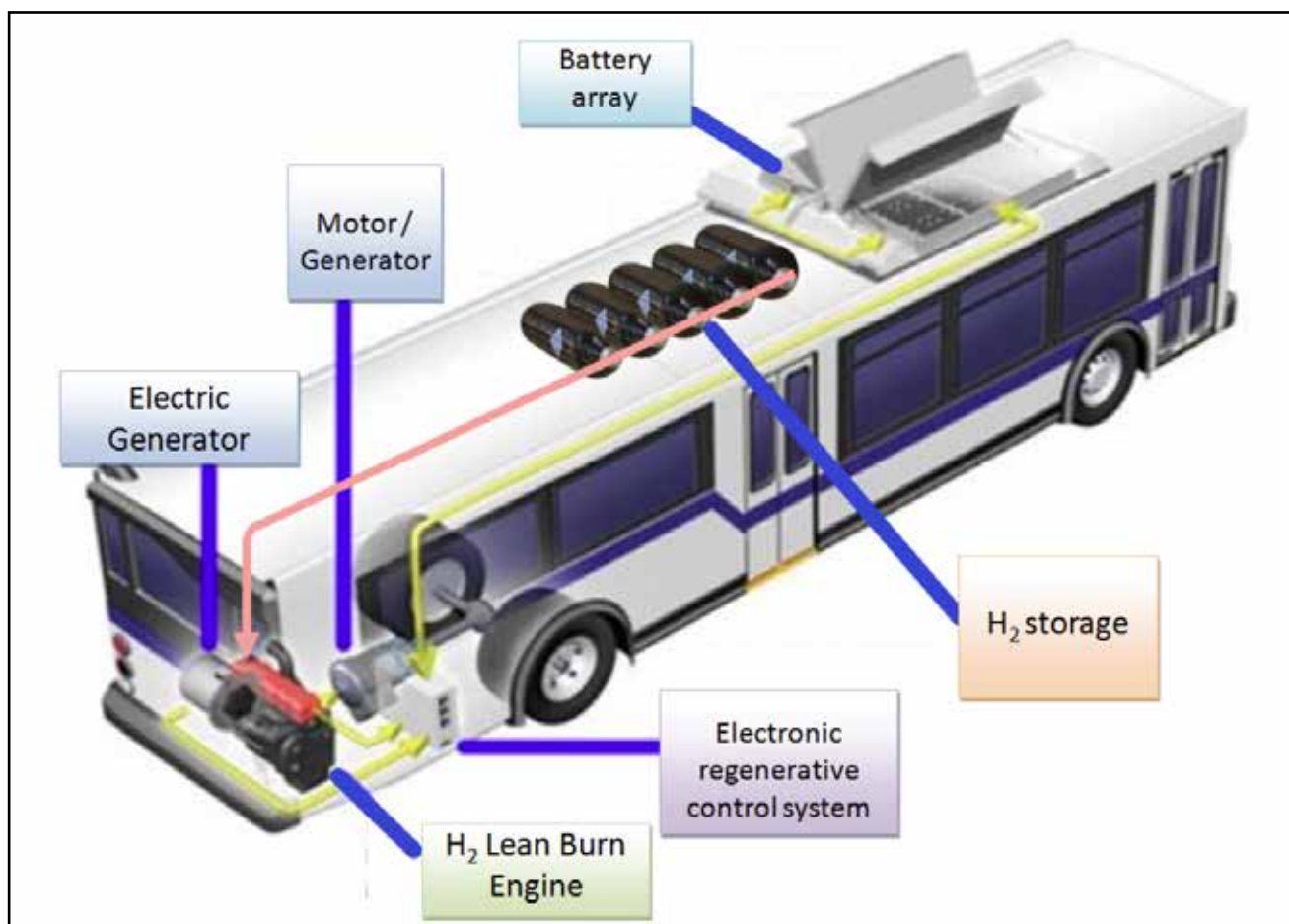


Figura 26: Distribución componentes principales, bus a hidrógeno, ITBA.



Figura 27: Desarrollo bus a hidrógeno con pila de combustible. Lab H2, Universidad Nacional de Río de Janeiro.



Figura 28: Anuncio Conferencia Mundial Energía de Hidrógeno, Río de Janeiro, Brasil, junio 2018.

diesel en los camiones que transportan el mineral en yacimientos de cobre y de litio, empleando motores de combustión interna con combustible dual, diesel/hidrógeno. Podrían ahorrarse unos dos mil litros de gasoil por camión y por día . (Fig. 29).

Recientemente un conjunto de empresas líderes del mundo se han unido para promover el hidrógeno como combustible. Inicialmente el grupo contó con 13 empresas, habiéndose sumado otras, importantes, a la fecha. Ésta es la primera iniciativa mundial para ayudar a cumplir los objetivos relacionados con el cambio climático.







Hidrógeno en el transporte minero chileno a partir de ERNC

Proyecto	Fomento de la Energía Solar – Enfoque en CSP/CST y PV a gran escala
Contenido	Ministerio Federal de Medio Ambiente, Protección de la Naturaleza, Obras Públicas y Seguridad Nuclear
País	Chile
Contraparte	Ministerio de Energía de Chile
Duración del proyecto	2014 – 2019

CONTEXTO

En los últimos años, las ERNC en Chile han aumentado de manera muy importante, específicamente la eólica y la solar, pasando a constituir más del 9% de la potencia instalada en los dos sistemas interconectados del país(*). Considerando lo que se puede obtener a partir de energía solar en el centro norte de Chile (en los peaks durante el día), la que puede ser utilizada en aplicaciones industriales a gran escala, en forma directa o indirecta (energía eléctrica generada en plantas solares).

Una de estas aplicaciones es la generación de hidrógeno a partir de energía proveniente del sol o del viento, el cual se puede utilizar en transporte minero y almacenamiento energético.



SITUACIÓN MINERA, CONSUMO Y EMISIONES

La minería en su conjunto constituye uno de los sectores económicos más importantes del país, aportando actualmente en forma directa casi 12% del PIB chileno. A su vez la minería tiene un alto consumo de combustibles, 78.000 TJ de diésel anuales, de los cuales casi el 88% corresponde a consumo en transporte en la mina rajo.

Este consumo de combustible trae consigo la generación de gases efecto invernadero (GEI), siendo para la gran minería del cobre aproximadamente 5,7 Mill TonEq CO2 en el año 2019, y de ese total 5,09 Mill TonEq CO2 corresponden exclusivamente al consumo de diésel.

La gran minería en Chile, esta constituida por alrededor de 25 faenas mineras, las que producen más de 95% del cobre y del 55% del hierro. Para desarrollar tal nivel de actividad se requieren en el rajo camiones de gran tonetaje o camiones off road. Se estima que en un minera nacional grande la cantidad de camiones supera las 100 unidades. La participación en este mercado corresponde principalmente a 3 fabricantes, dos de los cuales en conjunto tienen el 95% del mercado de la gran minería.

En términos de consumo, un camión minero consume alrededor de 3 m³ de Diésel diariamente, emitiendo anualmente más de 3000 ton de CO₂ equivalente. El año 2014 se estimaba que en Chile existían alrededor de 1592 camiones off road (sobre 50 ton de capacidad), lo que explica la importante cantidad de emisiones.



USO DEL HIDRÓGENO EN MOTORES DIESEL

La introducción de hidrógeno en motores de combustión se ha estudiado por largo tiempo. Se afirma que la introducción de porcentajes de hidrógeno (entre 15%-60%) en motores de combustión diésel modificados, además, de desplazar el consumo de combustible, permite reducir emisiones (HC, CO, CO₂), siempre que se apliquen medidas de reducción de los NOx. Considerando el alto consumo de diésel en la minería, la reducción de consumo de combustible fósil en este sector económico sería muy importante, lo que a su vez significará avanzar en pos de una minería con mayor sustentabilidad.







Figura 29: Camiones para minería funcionando a hidrógeno, proyecto Chile 2017.

Trece empresas líderes, unidas para promover el hidrógeno como combustible

Importantes compañías formaron el Hydrogen Council (Consejo del Hidrógeno) para promover la utilización del hidrógeno como vector - carrier de energía. En la primera iniciativa mundial para ayudar a cumplir los objetivos relacionados con el cambio climático.



El Hydrogen Council (Consejo del Hidrógeno) tiene la determinación de posicionar el hidrógeno entre las soluciones clave en la transición hacia un sistema energético limpio y bajo en carbono.

Figura 30: Consejo Empresarial Mundial del Hidrógeno, 2017.

El Hydrogen Council, tiene la determinación de posicionar el hidrógeno entre las soluciones clave en la transición hacia un sistema energético limpio y bajo en carbono . (Fig. 30).

El sector que más interés y dedicación muestra es el del transporte. Podríamos decir que entre los países líderes en el desarrollo de vehículos impulsados por hidrógeno vía pila de combustible, se encuentran Alemania y Japón. El surgimiento muy rápido de las baterías eléctricas recargables, mayoritariamente de ion litio, en algunas opiniones pareciera desplazar al hidrógeno y las pilas de combustible. Sin embargo, especialistas como directivos de la firma

BMW de Alemania señalan claramente que la batería aporta soluciones para corto rango del vehículo y permite aprovechar la recuperación de la energía de frenado. El hidrógeno y las pilas de combustible aparecen como la solución con mejores parámetros de performance para distancias por encima de determinado rango . (Fig. 31).

La fuerte penetración de los EV (electric vehicles), vehículos eléctricos, se muestra en la figura 32. En solo cinco años se están ofreciendo unos diez modelos y marcas. En la figura 33 se muestran modelos de camiones livianos, medianos y pesados que funcionan con batería. Las formas de carga pueden ser desde

la catenaria, tipo trolebus, por inducción o por conexión eléctrica en sistemas AC o DC con rangos de potencia desde unos pocos KW, domésticos, a 300 KW para la denominada recarga rápida. Las eficiencias y costos de infraestructura son temas de análisis con costos asociados diversos. En la figura 34 se muestran colectivos urbanos eléctricos a batería. El rango que involucra a estos dos medios de transporte normalmente va desde 200 hasta 300 km.

Un concepto práctico y conveniente ha sido el denominado "Range Extender". Esto significa que con un "grupo electrógeno a bordo", basado en pila de combustible e hidrógeno, o eventualmente motor de

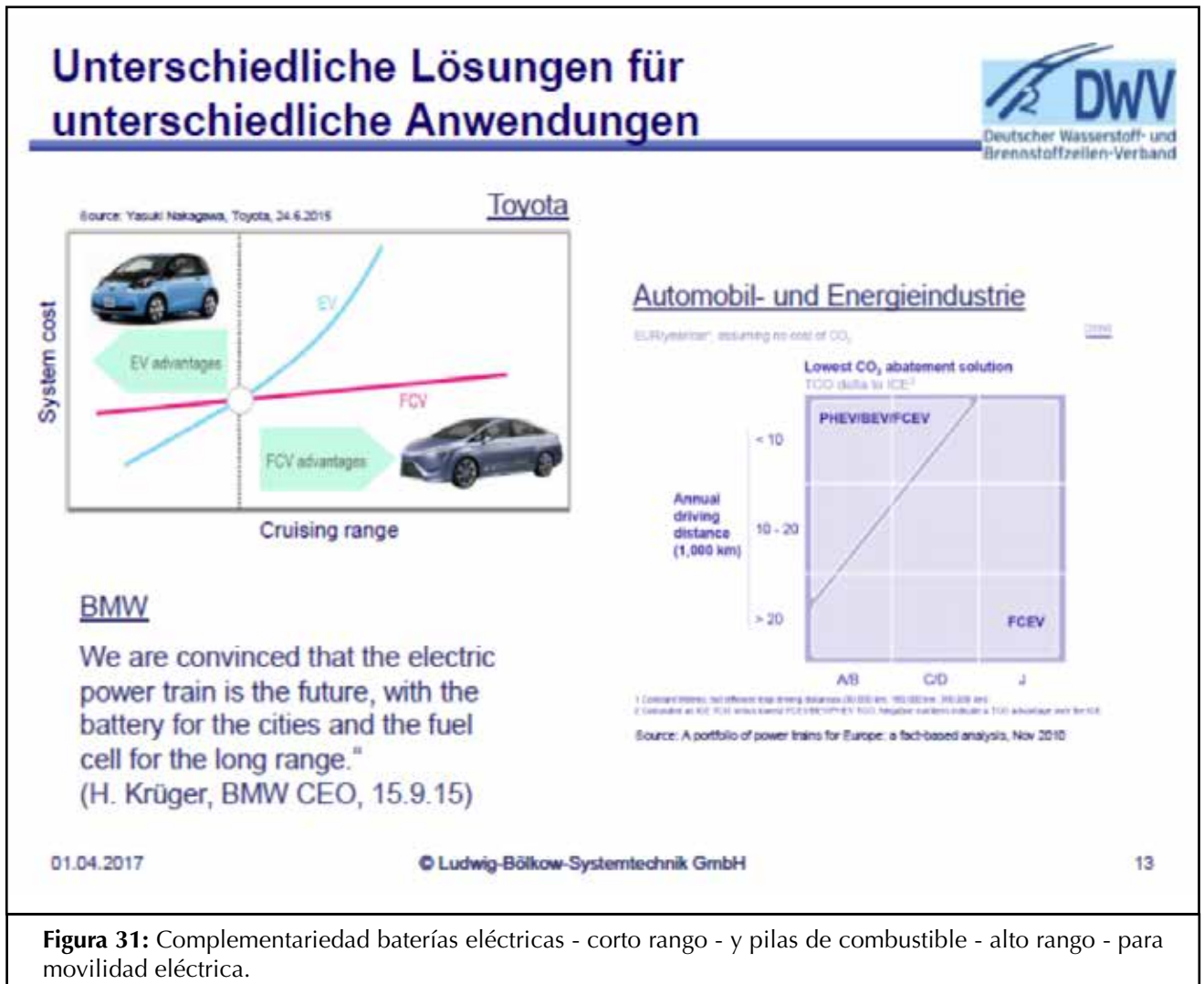


Figura 31: Complementariedad baterías eléctricas - corto rango - y pilas de combustible - alto rango - para movilidad eléctrica.

Key Development Areas in EV Market



Next Generation EVs: Segments and Charging Capacity



18.04.2017

© Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH – NOT FOR DISSEMINATION

LBST.de

Figura 32: Desarrollo de vehículos eléctricos, baterías.

LD, MD & HD Battery Electric Trucks



18.04.2017

© Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH – NOT FOR DISSEMINATION

LBST.de

Figura 33: Camiones livianos, medianos y pesados, eléctricos a batería, corto rango.



Figura 34: Buses eléctricos a batería.

combustión interna e hidrógeno, se pueden optimizar los aportes del hidrógeno con las baterías de ion litio, entre otras. Se extiende el rango posible a varios cientos de kilómetros agregando solamente mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno a bordo. Con H₂ se consigue una recarga muy rápida y menores costos para las estaciones de servicio, como así también un mejor aporte para servicios de calefacción y aire acondicionado. El sistema brinda una ampliación de la capacidad para incorporar mayor generación eléctrica renovable a partir del sol y el viento.

Una serie de vehículos eléctricos con pila de combustible están siendo mostrados en producciones de pequeña escala y a fabricarse desde el 2020 en un rango mayor de unidades anuales – mayores a 10.000 – incluyen a fabricantes Europeos, Japoneses y Americanos . (Figs. 35 y

36). Entre los automóviles hoy en marcha, se muestran el Honda Clarity y el Toyota Mirai, con rangos de hasta 600 kilómetros, tiempos de recarga de hidrógeno de 3 minutos,

velocidades máximas sostenidas similares a los vehículos actuales . (Figs. 37, 38 y 39).



Figura 35: Extendedor de rango para colectivos mediante pilas de combustible e hidrógeno.



Figura 36: Desarrollo de vehículos eléctricos con pila de combustible.



Figura 37: Automóvil eléctrico con pila de combustible, Honda Clarity, rango 600 km, tiempo carga H2: 3 minutos.



Figura 39: Primer vehículo Japonés, Toyota Mirai (futuro) con pila de combustible e hidrógeno. Rango 600 km, tiempo de carga: 3 minutos.

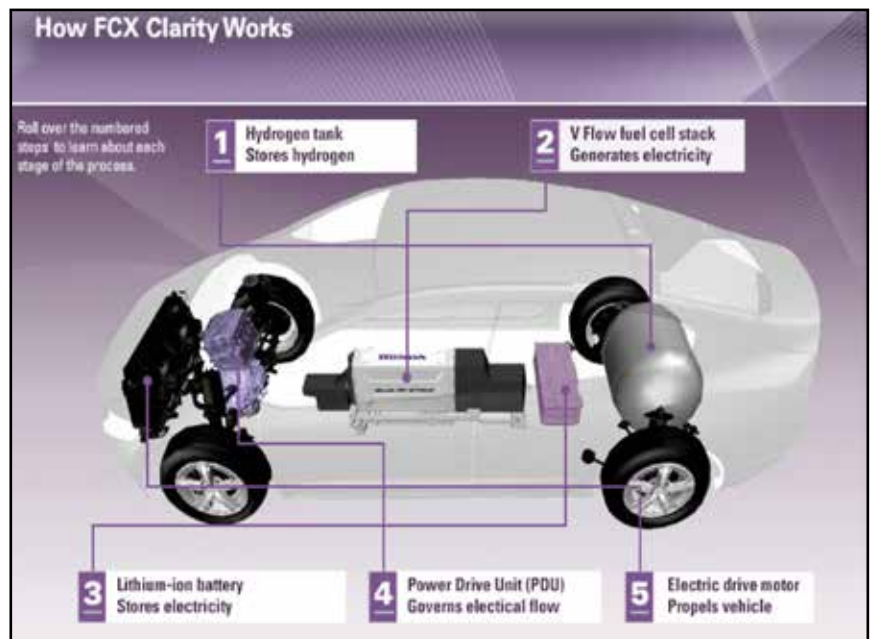


Figura 38: Distribución componentes principales Honda Clarity.

Junto con el surgimiento de la oferta de automóviles a hidrógeno, es imprescindible el establecimiento de respectivas estaciones de servi-

cio. Alemania, como país pionero en la materia, ya cuenta con cincuenta HRS (hydrogen refuelling stations) (Fig. 40) En la figura 41

se muestra - a escala Europea - ocho países que participan en el programa FCH JU – fuel cell hydrogen joint undertaking.

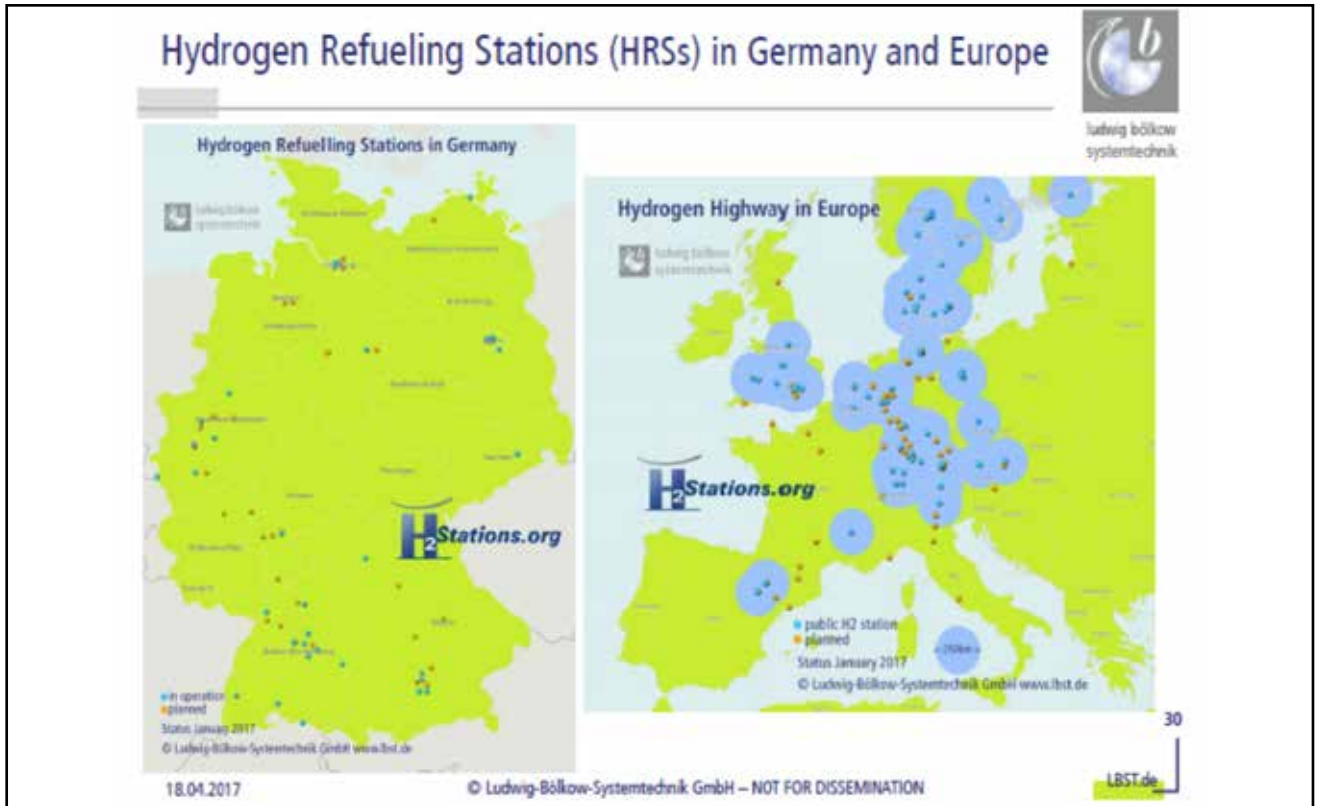


Figura 40: Cincuenta estaciones de servicio para hidrógeno, Alemania, 2017.



Figura 41: Proyectos de demostración de buses con pila de combustible e hidrógeno en Europa.

Como ejemplo de camión a hidrógeno, se muestra un Scania con rango de 500 kilómetros. (Fig. 42) También Toyota tiene su modelo (Project Portal) de 670 hp buscando mejorar el aire en adyacencia a grandes puertos, hoy con atmósfera contaminada por el uso del transporte de contenedores con camiones diesel, para los puertos de Long Beach y Los Ángeles. Esto es para tener en cuenta en el caso de Buenos Aires.



Figura 42: Camión Scania a hidrógeno, pila de combustible.



Figura 43: Estación de servicio, despacho multi-combustible, Frankfurt, Alemania - alimentación H2 por ducto.

Otra firma Americana, Nikola, ha presentado su modelo de camión a hidrógeno con pila de combustible, junto al anuncio de construir más de 300 estaciones de servicio

para asegurar la recarga de combustible en estos camiones.

Estaciones de servicio tipo y en operación en las ciudades de

Frankfurt, Munich, Berlin & Hamburgo en Alemania, en Long Beach & Torrance, California, USA, y en Tokio, se muestran en las figuras 43, 44, 45 y 46.



Figura 44: Estaciones de servicio para H2 en varias ciudades de Alemania.



Figura 45: Estaciones de servicio para H2 en Torrance y Long Beach, California.

A modo de balance, en la figura 47 publicado por la DWV - Deutsche Wasserstoff Verband, Asociación Alemana del Hidrógeno – se muestran las metas de instalación en seis

países Europeos, California, Corea del Sur y Japón. En conjunto hacia el año 2025 debieran encontrarse instaladas cerca de un mil quinientas estaciones de servicio para carga

de hidrógeno.

A fin de mostrar el enorme potencial del hidrógeno, se exponen algunos usos tales como:



Figura 46: Tres estaciones de servicio para H2 en Japón.



Figura 47: Programa nueve países para instalación estaciones de servicio hidrógeno hasta 2025.



Christening ceremony of the first AIP submarine at HDW in Kiel

Figura 48: Submarino Alemán a hidrógeno y pilas de combustible. Todo eléctrico y silencioso.

- Submarino, origen Alemán, que emplea H₂ almacenado en forma de hidruros y pilas de combustible para la generación eléctrica . (Fig. 48)
- Autoelevadores empleados en la cadena de supermercados Walmart, Estados Unidos, en sustitución de los forklift a baterías, para el movimiento de productos alimenticios . (Fig. 49).
- Aplicación en transporte de pasajeros por ferrocarril, tranvías y trenes eléctricos, con un primer anuncio en China, seguido recientemente por otro en Alemania. Se trata en una primera etapa de trenes de mediano porte que utilizan pilas de combustible e hidrógeno . (Fig. 50)
- Usos en cohetes, vectores, para poner satélites y naves espaciales en órbita. Acá se usa hidrógeno líquido criogénico, por brindar



Figura 49: Auto-elevadores a hidrógeno con pila de combustible, movimiento de alimentos en supermercados.

la mayor energía por unidad de masa. Caso de los cohetes Saturno de la NASA, USA, décadas del 1970-1980 . (Fig. 51).

- Tomando parte de la experiencia anterior, algunos países - entre los que se incluye Rusia - contemplan a futuro el uso del hidrógeno en la aviación aero-comer-

cial. La mayor densidad másica del hidrógeno, unas tres veces superior al combustible actual, facilitaría y ahorraría combustible en aeronaves subsónicas con capacidad para 800 pasajeros, y también se proyecta a aviones de pasajeros supersónicos. (Fig. 52)

Finalmente, se presentan las conclusiones de esta presentación:

■ CONCLUSIONES 1

Tres décadas de actividades en I + D / académicas. Planta experimental de H₂ Pico Truncado.

- Políticas de estado, establecimiento de leyes para promoción de

CHINA: BALLARD EQUIPA EL PRIMER TRANVIA A HIDRÓGENO DEL MUNDO

Marzo 2015

Fuente: Ballard Power Systems



Figura 50: Tranvía a hidrógeno con pila de combustible, China 2015.



Figura 51: Histórico cohete Saturno a hidrógeno, década del 70, NASA - USA.



Figura 52: Futura aviación comercial a hidrógeno subsónico con muy alta capacidad de pasajeros. Supersónico con velocidades proyectadas hasta Mach 4.

energías renovables, generación distribuida, hidrógeno.

- Programa nacional Renovar, 2400 MWatt – 2016, ofertas por más de 6000 MWatt – proyección 2020 de 10.000 MWatt.

- Importante meta: reducción emisiones GEI (gases de efecto invernadero).

- Creación empresa Argentina con planta eólica-hidrógeno integral, Hychico, compromiso ambiental.

- Conferencias mundiales WHEC:

1998 Argentina - 2008 Australia - 2018 Brasil - 2028 Chile ?

- AAH - Argentina - colaboraciones y convenios con Canadá, Alemania DWV y Japón HESS.

- Promoción IAHE y fortalecimiento de acciones regionales.

- Propuesta proyectos de inversión en hidrógeno, Argentina – Brasil - Chile. Ejemplo: transporte público de pasajeros.

■ **CONCLUSIONES 2**

“EL CAMBIO CLIMÁTICO – UN DESAFÍO MUNDIAL”

de Alieto Aldo Guadagni y Miguel Angel Cuervo

La acumulación de gases contaminantes afecta el clima de tal manera que cada año es más caluroso que el anterior. Además, se registran impactos negativos en todos los continentes que ponen en riesgo el suministro de agua y alimentos, el medio ambiente y la salud. Si no

modificamos el patrón de consumo energético con nuevas energías limpias, el clima continuará deteriorándose. Pero la buena noticia es que es tecnológicamente posible un nuevo modelo energético que acompañe el crecimiento económico sin perjudicar nuestro ambiente.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

Revista CIENCIA E INVESTIGACION

Ciencia e Investigación, órgano de difusión de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC), es una revista de divulgación científica y tecnológica destinada a educadores, estudiantes universitarios, profesionales y público en general. La temática abarcada por sus artículos es amplia y va desde temas básicos hasta bibliográficos: actividades desarrolladas por científicos y tecnólogos, entrevistas, historia de las ciencias, crónicas de actualidad, biografías, obituarios y comentarios bibliográficos. Desde el año 2009 la revista tiene difusión en versión on line (www.aargentinapciencias.org)

PRESENTACIÓN DEL MANUSCRITO

El artículo podrá presentarse vía correo electrónico, como documento adjunto, escrito con procesador de texto word (extensión «doc») en castellano, en hoja tamaño A4, a doble espacio, con márgenes de por lo menos 2,5 cm en cada lado, letra Time New Roman tamaño 12. Las páginas deben numerarse (arriba a la derecha) en forma corrida, incluyendo el texto, glosario, bibliografía y las leyendas de las figuras. Colocar las ilustraciones (figuras y tablas) al final en página sin numerar. Por tratarse de artículos de divulgación científica aconsejamos acompañar el trabajo con un glosario de los términos que puedan resultar desconocidos para los lectores no especialistas en el tema.

La primera página deberá contener: Título del trabajo, nombre de los autores, institución a la que pertenecen y lugar de trabajo, correo electrónico de uno solo de los autores (con asterisco en el nombre del autor a quién pertenece), al menos 3 palabras claves en castellano y su correspondiente traducción en inglés. La segunda página incluirá un resumen o referencia sobre el trabajo, en castellano y en inglés, con un máximo de 250 palabras para cada idioma. El texto del trabajo comenzará en la tercera página y finalizará con el posible glosario, la bibliografía y las leyendas de las figuras. La extensión de los artículos que traten temas básicos no excederá las 10.000 palabras, (incluyendo título, autores, resumen, glosario, bibliografía y leyendas). Otros artículos relacionados con actividades científicas, bibliografías, historia de la ciencia, crónicas o notas de actualidad, etc. no deberán excederse de 6.000 palabras.

El material gráfico se presentará como: a) figuras (dibujos e imágenes en formato JPG) y se numerarán correlativamente (Ej. Figura 1) y b) tablas numeradas en forma correlativa independiente de las figuras (Ej. Tabla 1). En el caso de las ilustraciones que no sean originales, éstas deberán citarse en la leyenda correspondiente (cita bibliográfica o de página web). En el texto del trabajo se indicará el lugar donde el autor ubica cada figura y cada tabla (poniendo en la parte media de un renglón Figura... o Tabla..., en negrita y tamaño de letra 14). Es importante que las figuras y cualquier tipo de ilustración sean de buena calidad. La lista de trabajos citados en el texto o lecturas recomendadas, deberá ordenarse alfabéticamente de acuerdo con el apellido del primer autor, seguido por las iniciales de los nombres, año de publicación entre paréntesis, título completo de la misma, título completo de la revista o libro donde fue publicado, volumen y página. Ej. Benin L.W., Hurste J.A., Eigenel P. (2008) The non Lineal Hypercycle. Nature 277, 108 – 115.

Se deberá acompañar con una carta dirigida al Director del Comité Editorial de la revista Ciencia e Investigación solicitando su posible publicación (conteniendo correo electrónico y teléfono) y remitirse a cualquiera de los siguientes miembros del Colegiado Directivo de la AAPC: abaladi@dna.uba.ar - nidiabasso@yahoo.com - miguelblesa@yahoo.es – xammar@argentina.com - sarce@cnea.gov.ar y con copia a secretaria@aargentinapciencias.org

Quienes recepcionen el trabajo acusarán recibo del mismo y lo elevarán al Comité Editorial. Todos los artículos serán arbitrados. Una vez aprobados para su publicación, la versión corregida (con las críticas y sugerencias de los árbitros) deberá ser nuevamente enviada por los autores.



**34 CENTROS DE INVESTIGACIÓN PROPIOS, ASOCIADOS,
VINCULADOS O EN RED**

INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

- CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO**
- CARRERA DEL PERSONAL DE APOYO A LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO**
- PROGRAMA DE BECAS**
 - Becas de entrenamiento para alumnos universitarios
 - Becas de estudio
 - Becas de perfeccionamiento
- SUBSIDIOS**
 - Para la Realización de Reuniones Científicas y Tecnológicas y Asistencia a Reuniones
 - Para Publicaciones Científicas y Tecnológicas
 - Para Proyectos de Investigación de Interés Provincial

**INNOVACIÓN, TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA Y CULTURA
EMPREDEDORA**

- PROGRAMA DE MODERNIZACIÓN TECNOLÓGICA**
- PROGRAMA EMPRECIC**
- CRÉDITO FISCAL**
- PROGRAMA DE FORMACIÓN DE FORMADORES EN
EMPREDEDORISMO**

Ciencia Tecnología Innovación

 [comisioendeinvestigaciones.
cientificas](https://www.facebook.com/comisioendeinvestigaciones.cientificas)

www.cic.gba.gov.ar