



UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO

Facultad de Ingeniería



Informe Practica Profesional Supervisada (COD. 9160)

*Perfiles de ácidos grasos y azúcares en ensayos de
fermentación de alcohol a partir de maíz*

Alumna: Gatti Pane, Michela Nair

Tutor en la empresa: Frola, Fabiana

Tutor docente: Muñoz, Diego

Lugar de realización de la práctica: Bioetanol Río Cuarto S.A.

Período de realización de la práctica: Desde 14/06/2018 hasta 27/08/2018

Fecha de presentación: 28/02/2019



RESUMEN

En el presente informe se describen las actividades llevadas a cabo durante la Práctica Profesional Supervisada. La misma se concretó en Bioetanol Río Cuarto S.A., dedicada a la elaboración de etanol anhidro calidad biocombustible a partir de maíz.

Como objetivo principal se planteó el desarrollo de actividades íntimamente relacionadas con la profesión y la participación proactiva en el ambiente de trabajo. El objetivo específico principal consistió en comparar los diferentes perfiles de ácidos grasos y azúcares que se determinan en los ensayos de fermentación de alcohol a partir de maíz y efluente de la planta de biogás, con aquellos en los que no se adiciona el efluente.

Para lograr estos objetivos, en cada uno de los ensayos se tomaron muestras, se analizaron en el laboratorio de la empresa y los resultados se plasmaron en distintos gráficos. El análisis del comportamiento de ácidos grasos y azúcares se basó en información obtenida de bibliografía facilitada por la empresa.

Finalmente se llegó a la conclusión de que la realización de una limpieza periódica de los equipos y el monitoreo de las concentraciones de ácidos grasos y azúcares en las primeras horas de fermentación, son claves para lograr eficiencias altas en los ensayos con digestato.



INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: OBJETIVOS	3
1.1. Objetivos generales	3
1.2. Objetivos específicos	3
1.3. Objetivos alcanzados	3
CAPÍTULO 2: DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA	4
2.1. Presentación	4
2.2. Área de la empresa en la que se desarrolla la práctica.....	5
2.3. Breve descripción	5
2.4. Organigrama	12
CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN DE LAS TAREAS REALIZADAS	13
3.1. Inducción	13
3.2. Redacción y revisión de documentos referidos al área de trabajo.....	13
3.3. Ejecución de los ensayos	14
3.4. Análisis de los perfiles de ácidos grasos y azúcares	15
3.5. Análisis de los resultados.....	17
3.5.1. Perfil de azúcares durante la fermentación.....	18
3.5.2. Perfil de azúcares en fin de fermentación.....	19
3.5.3. Perfil de ácidos durante la fermentación	20
3.5.4. Perfil de ácidos en fin de fermentación	22
3.6. Propositiones de mejora	23
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES.....	24
CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA	25
ANEXO I: DOCUMENTOS REDACTADOS	26
Lección de un punto (LUP)	26
Memoria descriptiva de Planta Experimental.....	28
Diagrama de bloques de la Planta Experimental	32
ANEXO II: AZÚCARES	33
ANEXO III: ÁCIDOS GRASOS	35



CAPÍTULO 1: OBJETIVOS

1.1. Objetivos generales

- Desarrollar habilidades prácticas propias de la actividad profesional en una planta industrial a escala piloto.
- Participar proactivamente en el ámbito laboral, procurando una buena comunicación con todo el personal de la planta.

1.2. Objetivos específicos

- Analizar el proceso de fermentación de alcohol a partir de maíz y efluente de la planta de biogás. Estudiar el perfil de ácidos grasos y azúcares que se determinan en dicha fermentación.
- Reconocer la planta industrial de la empresa Bio4: el organigrama de la empresa, sus instalaciones, el proceso de producción de bioetanol de maíz y la tecnología empleada; y las normas que alcanzan el sistema de producción.
- Planificar y realizar los ensayos experimentales de fermentación a desarrollarse en la Planta Experimental.
- Comparar los diferentes perfiles de ácidos grasos y azúcares que se determinan en los ensayos de fermentación de alcohol a partir de maíz y efluente de la planta de biogás, con aquellos en los que no se adiciona el efluente.
- Desarrollar habilidades para la redacción de documentos técnicos, protocolos y manuales de trabajo de plantas industriales.

1.3. Objetivos alcanzados

Se lograron cumplir de manera satisfactoria tanto los objetivos planteados previo inicio de la Práctica Profesional Supervisada, como aquellos propuestos a lo largo de su realización.

CAPÍTULO 2: DESCRIPCIÓN DE LA EMPRESA

2.1. Presentación

Nombre de la empresa: Bioetanol Río Cuarto S.A.

Domicilio: Ruta provincial N°19 Km 1,2 (altura Km 609 de la ruta nacional N°8).

Teléfono/fax: (0358) 4210620.

Bioetanol Río Cuarto S.A es una empresa agroindustrial formada por 28 socios empresarios agropecuarios, que tienen como visión agregar valor a los granos producidos en la región. La compañía se dedica a la elaboración de etanol anhidro calidad biocombustible a partir de maíz, en el marco de la Ley N° 26.093 - Decreto N° 109/07. Cuenta con una capacidad instalada para procesar 210.000 toneladas de maíz por año y producir 250 m³/día (90 millones de litros anuales) de alcohol anhidro 99,5% v/v, de los cuales 50 millones de litros anuales corresponden al cupo otorgado por la Secretaría de Energía de la Nación. La transformación de granos en biocombustibles es la principal actividad desarrollada por la empresa, pero también se obtienen como subproductos 550 ton/día de burlanda de maíz húmeda, utilizada para alimento de ganado o su equivalente de burlanda seca (180 ton/día, 10% humedad) y 190 ton/día de CO₂, con proyecciones a comercializarse.

En la empresa se desarrolla un sistema de gestión integrado (SGI) enfocado en la calidad del producto, la satisfacción del cliente, el cuidado del medio ambiente y la seguridad y salud ocupacional del personal. Se basa en la mejora continua, en la cual se planean los objetivos y metas, se ejecuta el plan, se mide su desempeño y se realizan modificaciones en función de los resultados.

Además cuenta con certificaciones de acuerdo con los requerimientos de organismos controladores y normativas internacionales, detalladas a continuación:

- ISO 9001/2008 de calidad de productos
- ISO 14001/2005 de Ambiente
- OSHAS 18001/2007 de Seguridad Higiene
- Agricultura Certificada (protocolo de Aapresid)
- Buenas Prácticas de Manufactura (BPM)
- Procedimientos Operativos Estandarizados de Sanitización (POES)



2.2. Área de la empresa en la que se desarrolla la práctica

La Práctica Profesional Supervisada se llevó a cabo en Planta Experimental, área de la empresa destinada a la realización de ensayos de fermentación a escala piloto para la producción de alcohol al 96% v/v. El fin de dicha instalación es estudiar el rendimiento logrado, a partir de la aplicación de diferentes variantes en el proceso de producción; ya sea en las materias primas utilizadas o en el procedimiento llevado a cabo.

El organigrama de la empresa se detalla en la sección correspondiente, en página 12.

Con el fin de cumplimentar 200 horas, se asistió de lunes a viernes de 09:00 a 13:00 a excepción de los días de ensayo, en los cuales se tuvo que completar un total de seis horas. Cada ensayo, consistió en la puesta en marcha, operación y parada de la planta piloto y se extendió a lo largo de 3 días debido a que la fermentación de la levadura es un proceso biológico de 60 horas. Esto conllevó a que durante los días de ensayo se realizaran turnos rotativos de seis horas.

2.3. Breve descripción

La obtención de bioetanol a partir de maíz consiste en lograr una fermentación alcohólica, proceso mediante el cual la levadura convierte glucosa en etanol y dióxido de carbono.

En la Figura 1 se representa de manera ilustrativa el proceso industrial llevado a cabo en Bioetanol Río Cuarto S.A, que inicia con la recepción del cereal y finaliza con la obtención de etanol anhidro al 99,5% v/v.

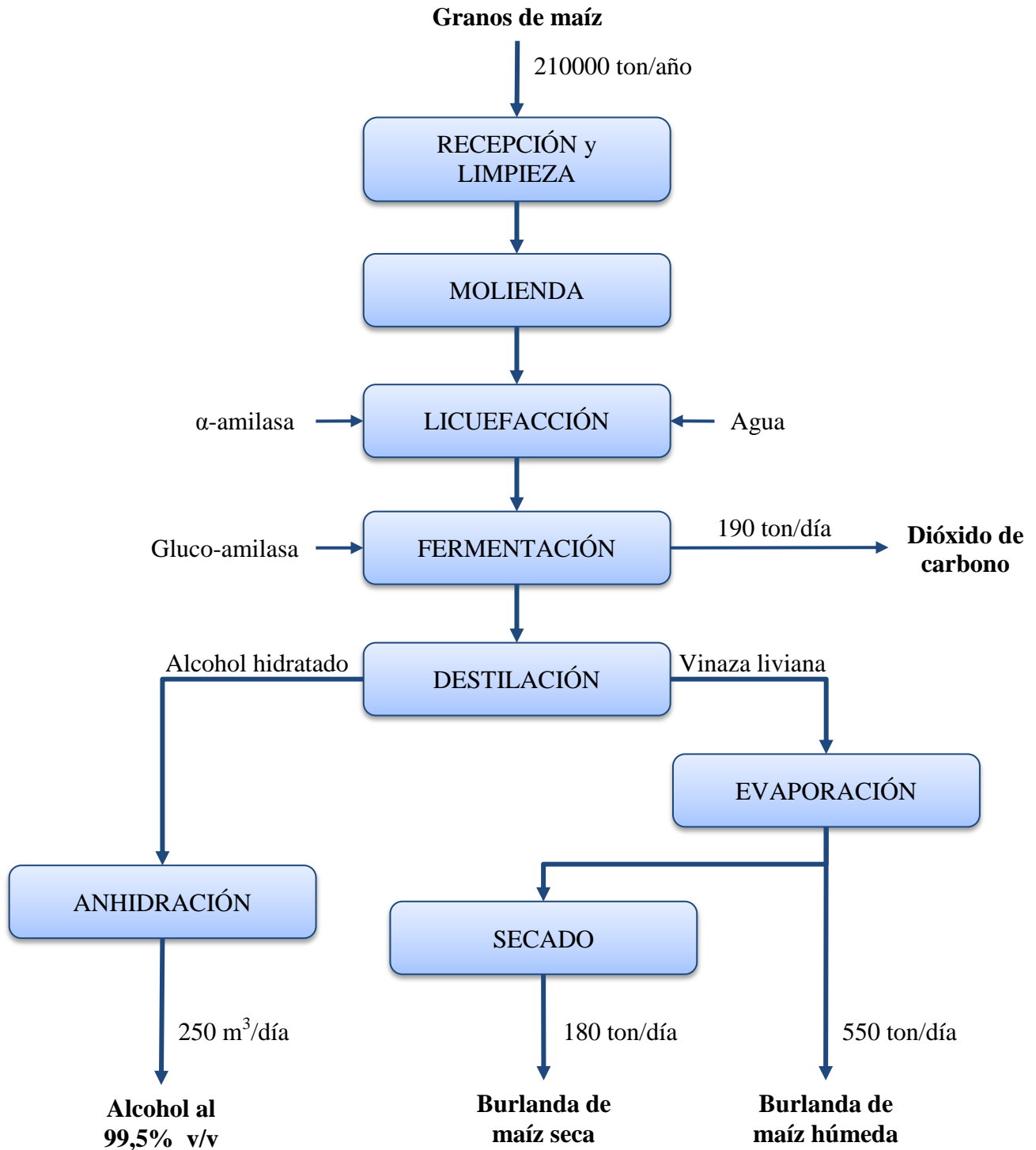


Figura 1. Diagrama de bloques de Planta Industrial Bioetanol Río Cuarto

♦ *Recepción y molienda*

Previo al ingreso del cereal a las instalaciones, se realizan los análisis correspondientes para controlar que los granos se encuentren en las condiciones necesarias para su procesamiento, ya que su estado es un parámetro importante en la obtención de una calidad de bioetanol acorde a las especificaciones y requerimientos vigentes. Luego los granos de maíz se acopian en silos aéreos para su posterior limpieza.

El almidón es un polímero grande compuesto por moléculas de glucosa y mediante su hidrólisis enzimática se obtienen los azúcares fermentables necesarios para lograr la fermentación alcohólica. Sin embargo para que las enzimas puedan acceder a las moléculas de almidón, primero debe descomponerse la estructura granular en un proceso llamado gelatinización, donde los gránulos de almidón absorben agua, se hinchan y se rompen con agitación.

Debido a que el almidón se encuentra en el endospermo de los granos de cereal, para lograr una mayor exposición y por ende mejorar la penetración del agua, el cereal ingresa a molinos donde es triturado obteniéndose un polvo fino (harina de maíz).

♦ *Licuefacción*

El almidón no puede ser fermentado directamente por la levadura (*S. cerevisiae*), requiere que previamente se sacarifique, lo cual consta de dos fases: la dextrinización o licuefacción en la que el almidón se degrada parcialmente a dextrinas solubles y la fase de sacarificación en la que las dextrinas se hidrolizan para obtener azúcares fermentables.

En la primera fase la harina de maíz se descarga en tanques agitados donde se mezcla con agua y enzima α -amilasa. La mezcla se mantiene a una temperatura de 85 °C durante cuatro horas para obtener un fluido viscoso y homogéneo llamado mosto.

♦ *Fermentación*

El mosto es enfriado hasta 33 °C (temperatura necesaria para lograr la fermentación alcohólica) y trasvasado a otro tanque agitado donde se producen la sacarificación y fermentación en forma simultánea. En dicho tanque se adicionan la levadura y la enzima gluco-amilasa, esta última se agrega en dosis para evitar una elevada producción de etanol en poco tiempo, lo que genera estrés en las levaduras, disminuyendo la eficiencia del proceso.

Esta etapa tiene una duración de 60 horas y una vez finalizada se obtiene un mosto fermentado con un contenido de etanol de aproximadamente 15%.

♦ *Destilación*

El mosto fermentado es enviado a un sistema de columnas de destilación en donde se separan los diferentes componentes de la mezcla, obteniendo principalmente dos corrientes, una de alcohol a 96% v/v de pureza, y otra de vinaza pesada que contiene todos los sólidos no fermentables, levaduras y el agua remanente.

♦ *Anhidración*

El etanol destinado para biocombustibles debe ser deshidratado para lograr un 99,5% de pureza, para lo cual, se utilizan tamices moleculares que extraen el agua remanente. Al alcohol anhidro obtenido, se le adiciona como mínimo 10 ppm de Benzoato de denatonio para poder ser despachado como alcohol combustible.

♦ *Evaporación*

La corriente de vinazas pesadas provenientes de la destilería es centrifugada por medio de decanters continuos, obteniendo una torta húmeda (70%) de granos destilados y un líquido clarificado de donde se extrae un concentrado de vinazas, que es despachado con la torta húmeda como alimento para ganado.

♦ *Secado*

A la torta húmeda (70%) se la ingresa a tres hornos, que por medio de calefacción indirecta con vapor se la seca hasta llegar a valores de humedad de 5 a 9%. Este producto también es utilizado para alimento de ganado.

Recientemente la empresa ha puesto en marcha la construcción de un biodigestor destinado a la generación de energía eléctrica que se inyectará a la red. En este se ingresará vinaza liviana proveniente de destilería y el efluente de la digestión anaeróbica (digestato) se adicionará en la etapa de licuefacción, para disminuir el porcentaje de agua utilizada en dicha etapa.

Con el fin de conocer el impacto de esta modificación en el proceso de producción de etanol calidad biocombustible, en Planta Experimental se llevaron a cabo varios ensayos con y sin la adición de digestato y se compararon sus resultados.

En dicho sector, se contaba con la instalación para llevar a cabo el proceso a escala piloto hasta la etapa de destilación. Sin embargo, por cuestiones de presupuesto, todos los ensayos se realizaron solo hasta la etapa de fermentación inclusive.

En las Figura 2 y Figura 3 se ilustran dos diagramas de bloques, ambos de Planta Experimental, que representan los ensayos realizados sin y con adición de digestato.¹

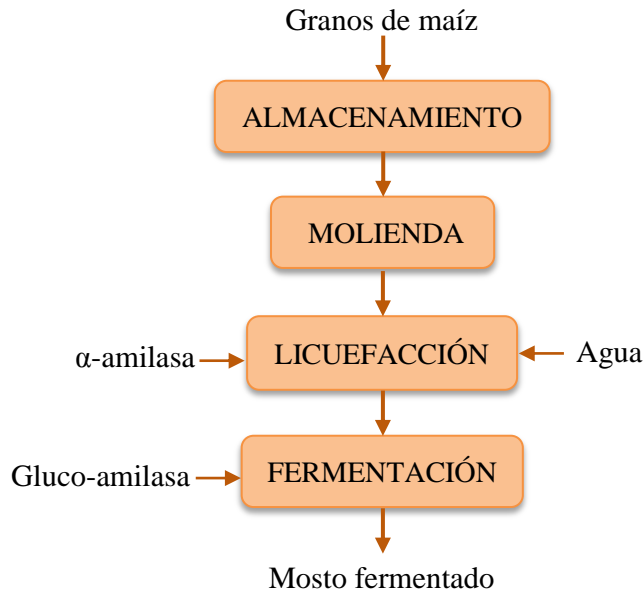


Figura 2. Diagrama de bloques de Planta Experimental para ensayos sin digestato

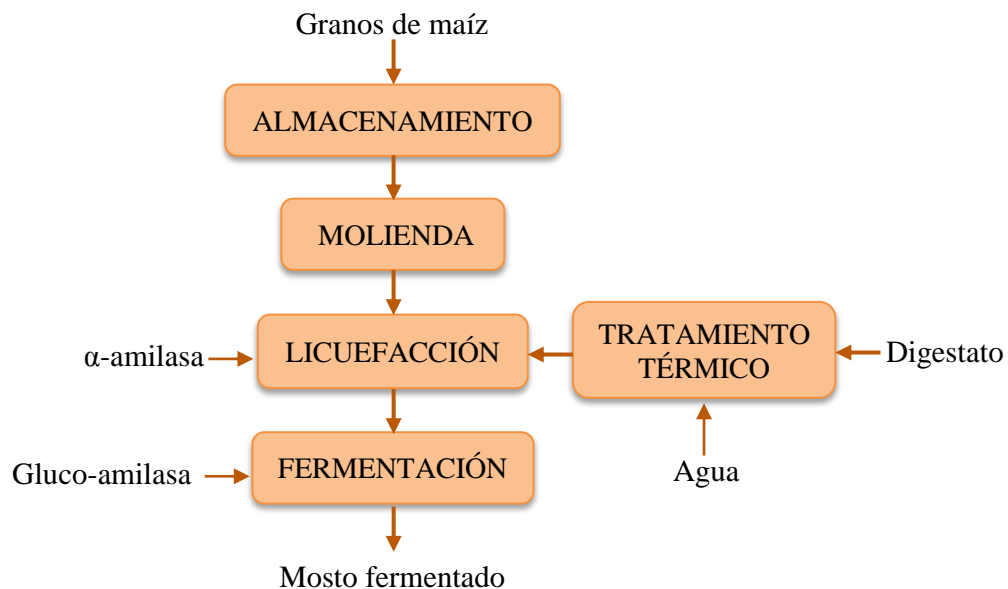


Figura 3. Diagrama de bloques de Planta Experimental para ensayos con digestato

¹Ambos diagramas son de propia autoría, realizados en base a la información otorgada por la empresa.

- ♦ *Almacenamiento*

En este sector no se realiza la limpieza de los granos ya que estos son suministrados en las condiciones requeridas para su molienda. A la Planta Experimental ingresa el cereal en bolsas de entre 25 y 30 kg que son dispuestas en el sector destinado al almacenamiento de las materias primas (*Ver Imagen 1*). De acuerdo con los requerimientos del ensayo, la cantidad necesaria de cereal es cargada a una tolva haciendo uso del primer sinfín (de color verde) que se puede observar en la Imagen 2, para su posterior molienda.



Imagen 1



Imagen 2



Imagen 3

- ♦ *Molienda*

Para llevar a cabo la molienda se cuenta con un molino (MG1701) ubicado en la descarga de la tolva y a medida que se obtiene harina de maíz, esta se alimenta al tanque de licuefacción (TQ1701) utilizando un segundo sinfín de color naranja. (*Ver Imagen 3*).

- ♦ *Tratamiento térmico*

En aquellos ensayos donde se adiciona digestato es necesario realizarle un tratamiento térmico para eliminar posibles contaminantes, es decir, bacterias que en la etapa de fermentación pueden competir con las levaduras y disminuir el rendimiento del proceso.

El digestato se carga al tanque de licuefacción (TQ1701) y luego se adiciona agua de proceso, esta mezcla se recircula entre el tanque y el intercambiador de calor en espiral. Una vez alcanzada una temperatura de 90 °C se mantiene la recirculación durante 2 horas. Luego se procede a la adición de la harina de maíz y se da comienzo a la etapa de licuefacción que se detalla a continuación.

- ♦ *Licuefacción*

Al tanque de licuefacción se añade agua de proceso y esta se recircula entre el tanque y el intercambiador de calor en espiral para aumentar la temperatura del fluido hasta los 85 °C (*Ver*

Imagen 4 e Imagen 5). Una vez alcanzada la temperatura requerida, se adicionan la harina de maíz y la enzima α -amilasa y se da inicio a la etapa de licuefacción que tiene una duración de cuatro horas.



Imagen 4. *Tanque de licuefacción*



Imagen 5. *Intercambiador de calor en espiral*

Una vez finalizada esta etapa se procede al enfriamiento del mosto hasta una temperatura de 33 °C, para lograr un rendimiento óptimo de las levaduras.

En caso de realizarse un ensayo con digestato, la única diferencia consiste en que el agua de proceso se añade en la etapa anterior. Además es necesario disminuir la temperatura de la mezcla de aguas inicial hasta la de licuefacción (85 °C) y luego se procede de igual manera que en los ensayos sin digestato.

♦ *Fermentación*

El mosto es trasvasado al fermentador N°1 (TQ1702), donde luego se adiciona la levadura y se da inicio a la fermentación, manteniendo siempre la recirculación de la mezcla.

Este tanque cuenta con una camisa calefactora por donde circula el agua proveniente de la torre de enfriamiento para mantener la temperatura del fluido en 33 °C (*Ver Imagen 6*).

Una vez transcurridas las 60 horas de fermentación el mosto fermentado se descarga en un bin (*Ver Imagen 7*) que se destina a destilación en la planta industrial.



Imagen 6. *Tanque de fermentación*



Imagen 7. *Bin de descarga*

2.4. Organigrama

La estructura organizacional adoptada por la empresa es del tipo lineal con una cadena vertical de mandos y unidad de mando en todos los niveles.

En la Figura 4 se presenta el organigrama general de Bioetanol Río Cuarto S.A.:

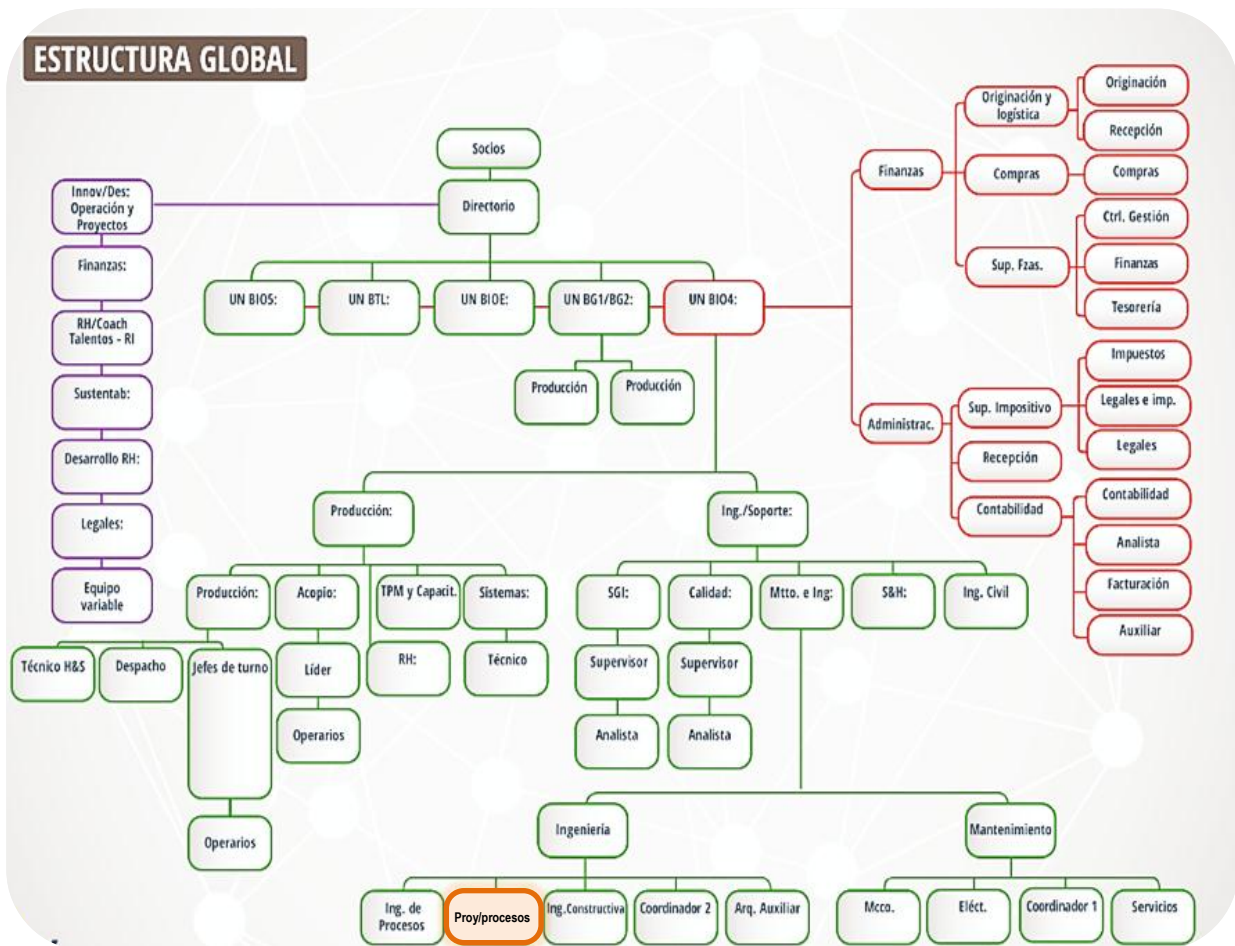


Figura 4. Organigrama general de Bioetanol Río Cuarto S.A.

El lugar de trabajo se encuentra en el área Proyectos/Procesos dentro de Ingeniería (destacado en color naranja) y no cuenta con un organigrama detallado del sector.



CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN DE LAS TAREAS REALIZADAS

3.1. Inducción

Al inicio de la Práctica Profesional Supervisada, el personal responsable de higiene y seguridad brindó una charla informativa. Donde se especificaron las precauciones a tener en cuenta durante la realización de las actividades, se resaltó la importancia del uso de los elementos de protección personal (EPP) y se explicó cómo actuar ante una emergencia.

En el transcurso de la primera semana se realizaron diferentes capacitaciones. Una de ellas se centró en el Sistema de Gestión Integrada, el cual se aplica en todas las áreas de la empresa y rige sobre la creación y modificación de documentos. También se recibió una capacitación de impacto ambiental, donde se explicó la conformación de la matriz de impacto ambiental.

Por último se instruyó sobre una técnica de gestión, llamada método de las 5S, adoptada por la empresa con el objetivo de lograr ambientes de trabajo mejor organizados, ordenados y limpios.

3.2. Redacción y revisión de documentos referidos al área de trabajo

La empresa cuenta con diferentes tipos de documentos, destinados a determinar la modalidad de trabajo de cada sector y especificar como se deben realizar cada una de las actividades.

Los documentos que aplican al sector de trabajo donde se realizó la Práctica Profesional son tres y se identifican como LUP, IO y MO:

- LUP: Lección de Un Punto
- IO: Instrucción Operativa
- MO: Manual Operativo

En el transcurso de cada ensayo, para tener un seguimiento del proceso, es necesario tomar muestras en diferentes recipientes, los cuales son rotulados con anterioridad para evitar confusiones y trabajar en un ambiente ordenado. Debido a que dicha rotulación se hace en reiteradas ocasiones se redactó un documento llamado LUP, siguiendo el formato estipulado por la empresa, para especificar que rótulos se deben realizar, de qué manera y en que recipientes se deben colocar. (*Ver Figura AI 1, en página 27*)

Por otro lado se llevó a cabo la revisión y corrección de todas las instrucciones operativas. Las IO son documentos que detallan cómo se deben realizar, paso a paso, cada una de las actividades en Planta Experimental. Estas instrucciones abarcan el arranque, la operación y la parada de los equipos en cada una de las etapas del ensayo: Pesaje y carga del cereal en la tolva, molienda, tratamiento térmico, licuefacción y fermentación. También especifican cómo realizar la limpieza y desinfección de los equipos una vez finalizado el ensayo.

Finalmente, al notar la falta de un documento que funcionara como marco introductorio sobre las actividades realizadas en Planta Experimental, se redactó una memoria descriptiva específica sobre el área de trabajo (*Ver Figura AI 2, en página 31*) y se confeccionó un diagrama de bloques sobre el proceso de producción (*Ver Figura AI 3, en página 32*). Para la realización de estos archivos se utilizaron como referencia aquellos representativos de la Planta Industrial de la empresa.

3.3. Ejecución de los ensayos

En primer lugar, para cada ensayo se confecciona una ‘receta’ detallando las cantidades de materias primas e insumos a utilizar y la instancia en que se deben adicionar. También se especifica cuándo se deben tomar cada una de las muestras y qué análisis se les deben realizar.

En base a lo estipulado en la receta se prepararon las cantidades de materias primas y todos los recipientes de muestreo necesarios. Luego se corroboró que todas las instalaciones estuvieran en condiciones para la puesta en marcha completando un checklist. Esto también se realizó al inicio de cada una de las etapas del ensayo (Tratamiento térmico, licuefacción y fermentación).

Seguido de las actividades preliminares se procedió a la puesta en marcha de los equipos para dar comienzo al ensayo. A lo largo del proceso se controló el correcto funcionamiento de los equipos y que los parámetros de mayor importancia se encontraran en los valores esperados. Uno de ellos, es la temperatura, durante el tratamiento térmico y la licuefacción se hizo uso del sistema de calefacción para mantener el fluido a 90 °C y 85 °C respectivamente.

Cumplida la licuefacción se puso en marcha la torre de enfriamiento, para disminuir la temperatura hasta los 33 °C e iniciar la fermentación. Durante esta última etapa también se hizo uso del sistema de enfriamiento, ya que es de gran importancia mantener la temperatura en el valor anteriormente mencionado.

En el transcurso del proceso de producción se tomaron las muestras correspondientes y en el laboratorio de la empresa se realizó el análisis de las mismas.

Una vez finalizado el ensayo se realizó la limpieza y desinfección de los equipos y del lugar de trabajo.

Todas las actividades descriptas se efectuaron de acuerdo a lo detallado en las instrucciones operativas y haciendo uso de los elementos de protección personal correspondientes.

En el período de realización de la práctica profesional se llevaron a cabo cuatro ensayos, en todos ellos se adicionó efluente de la digestión anaeróbica y se mantuvieron las proporciones de las materias primas.

3.4. Análisis de los perfiles de ácidos grasos y azúcares

Recientemente la empresa ha incorporado un biodigestor que será alimentado con vinaza liviana y cuyo efluente se añadirá en la línea de producción de bioetanol. Con el fin de conocer el impacto de esta modificación, en Planta Experimental se llevaron a cabo varios ensayos con y sin la adición de digestato y se compararon los perfiles de ácidos grasos y azúcares obtenidos en cada uno de ellos.

A continuación se detallará la influencia de cada uno de estos parámetros en la producción de bioetanol calidad biocombustible, puntualmente en la fermentación ya que aquí es donde la levadura convierte el azúcar en etanol.

Azúcares

Uno de los principales componentes del cereal es el almidón, un polímero grande compuesto por moléculas de D-glucosa unidas para formar un polímero lineal llamado amilosa o un polímero ramificado llamado amilopectina. El almidón de maíz tiene una relación de amilosa : amilopectina de aproximadamente 25:75.

En la amilosa, las subunidades de glucosa están unidas por enlaces α (1 \rightarrow 4), mientras que en la amilopectina también están relacionadas en la configuración α (1 \rightarrow 4) en las partes lineales del polisacárido pero en los puntos de ramificación se encuentran enlaces α (1 \rightarrow 6).

Como se explicó anteriormente, el almidón no puede ser fermentado directamente por la levadura, en primer lugar se debe degradar parcialmente a dextrinas solubles (licuefacción) y luego en la fase de sacarificación las dextrinas se hidrolizan para obtener azúcares fermentables.

En la primera fase se utiliza la enzima α -amilasa que hidroliza los enlaces α (1 \rightarrow 4), produciendo cadenas más cortas llamadas dextrinas. Estas enzimas atacan al polímero de almidón desde dentro de la cadena en lugar de desde los extremos.

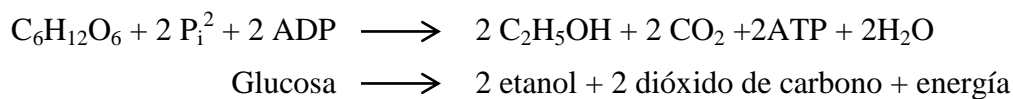
La conversión de dextrinas a glucosa (sacarificación) se realiza mediante una clase de amilasas llamadas glucoamilasas que cortan moléculas individuales de glucosa de forma escalonada desde un extremo de la molécula de almidón o dextrina y pueden hidrolizar enlaces α (1 \rightarrow 6).

Entonces, se puede inferir que para obtener un mayor rendimiento de etanol se requiere la mayor conversión posible de almidón a azúcares fermentables.

Por tal motivo, se decidió analizar la variación de la concentración de azúcares en distintos ensayos. Se hizo un análisis más detallado de los últimos ensayos con adición de digestato, que consistió en observar la variación en el tiempo de la concentración de azúcares a lo largo de la fermentación. Estos resultados también se contrastaron con los valores referenciales establecidos por la empresa para la producción sin adición de digestato. Además, se realizó un estudio global de todos ensayos donde se comparó la concentración de azúcares una vez finalizada la fermentación teniendo en cuenta la eficiencia lograda en cada uno de ellos.

Ácidos grasos

La levadura puede utilizar azúcares en presencia (aeróbicamente) o ausencia (anaeróbicamente) de oxígeno. La descomposición anaeróbica se llama fermentación, la *Ecuación 1* es una manera simple de representar este proceso:



Ecuación 1

La glucosa se convierte en ácido pirúvico mediante una secuencia de reacciones catalizadas por enzimas, dicho proceso se conoce como glucólisis. Parte del ácido pirúvico y otros compuestos intermedios son utilizados para el crecimiento de la levadura y la producción de otros componentes como glicerol, ácido láctico y ácido acético. Sin embargo, la mayor parte del ácido pirúvico se convierte inmediatamente en etanol y dióxido de carbono.

² P_i, hace referencia al fosforo inorgánico.

El perfil normal de los ácidos grasos se puede ver alterado por la presencia de contaminantes. Esto se ve reflejado en el rendimiento del proceso ya que, si se producen en exceso pueden inhibir el crecimiento de la levadura. Las concentraciones de ácido láctico superiores a un 0,8% (p/v) y de ácido acético mayores a 0,05% (p/v) afectan el crecimiento de la levadura.

Por otro lado, la actividad de la enzima glucoamilasa se verá afectaba con la disminución del pH del medio, originada por el aumento en la producción de ácidos grasos.






En consecuencia se puede decir que la etapa crítica es la fermentación, donde la levadura convierte el azúcar en etanol; y es también donde los microorganismos contaminantes pueden desviar el proceso hacia la producción de ácido láctico y/o ácido acético.

Con el fin de detectar anomalías en el perfil de ácidos, determinar sus causantes y buscar soluciones, se realizó un análisis de los últimos ensayos con adición de digestato. El mismo consistió en observar la variación en el tiempo de la concentración de ácidos y contrastar los resultados con los valores referenciales establecidos por la empresa para la producción sin adición de digestato.

Además, al igual que en el caso anterior, se realizó un estudio global de todos los ensayos donde se comparó la concentración de ácido acético y ácido láctico una vez finalizada la fermentación teniendo en cuenta la eficiencia lograda en cada uno de ellos.

3.5. Análisis de los resultados

A continuación se presentan los resultados correspondientes a cada uno de los estudios realizados, expresados gráficamente. En los gráficos correspondientes al fin de fermentación para distinguir los ensayos realizados con digestato, se utilizó la siguiente referencia:

-  Ensayo con maíz y agua de proceso [100%M+AP]
-  Ensayo con maíz, vinaza liviana, condensado y agua de rechazo de osmosis [M+VL+C+R]
-  Ensayo con maíz desgerminado y agua de proceso [MD+AP]
-  Ensayo con maíz, digestato, vinaza liviana, condensado y agua de rechazo de osmosis [M+DIG+VL+C+R]
-  Ensayo con maíz, digestato, condensado y agua de rechazo de osmosis [M+DIG+C+R]

Los datos a partir de los cuales se trazaron todos los gráficos se encuentran adjuntos en anexos, en la página 33.

3.5.1. Perfil de azúcares durante la fermentación

A partir de los estudios en laboratorio se obtuvo el perfil de glucosa y otros azúcares, a los cuales se los identificó de acuerdo a su grado de polimerización (DP) como DP4, DP3 y DP2. El grado de polimerización indica cuantas unidades repetitivas se encuentran en un polímero, en este caso se hace referencia a las unidades de glucosa que conforman las dextrinas (polisacáridos de cadena corta) formadas por la hidrólisis del almidón. Por lo tanto, DP4 son aquellas dextrinas constituidas por cuatro unidades de glucosa.

Se decidió no profundizar el análisis de los perfiles de DP2 y DP3, ya que no se identificaron grandes desviaciones con respecto a los parámetros de producción de la empresa (Ver Gráfico AII. 1, en página 33).

En el Gráfico 1 la curva continua de color rojo (BIO4) representa los resultados obtenidos en la Planta industrial sin adición de digestato. Se puede observar que la variación de DP4 en el tiempo en la mayoría de los ensayos presenta una curva similar a la de BIO4. La mayor desviación se encuentra al inicio de la fermentación donde en casi todos los casos el porcentaje de DP4 es mayor de lo esperado. Esto indica una disminución en la actividad enzimática, probablemente debido a una contaminación. (Ver Tabla AII. 1, en página 33)

Durante la realización del ensayo del día 10/07 ocurrieron varios inconvenientes con el funcionamiento de los equipos, lo cual puede haber repercutido en los resultados del mismo. En función de esto se realizó una limpieza CIP de todos los equipos, previa al ensayo del día 06/08 y como resultado se obtuvo un perfil de DP4 semejante al parámetro de BIO4.

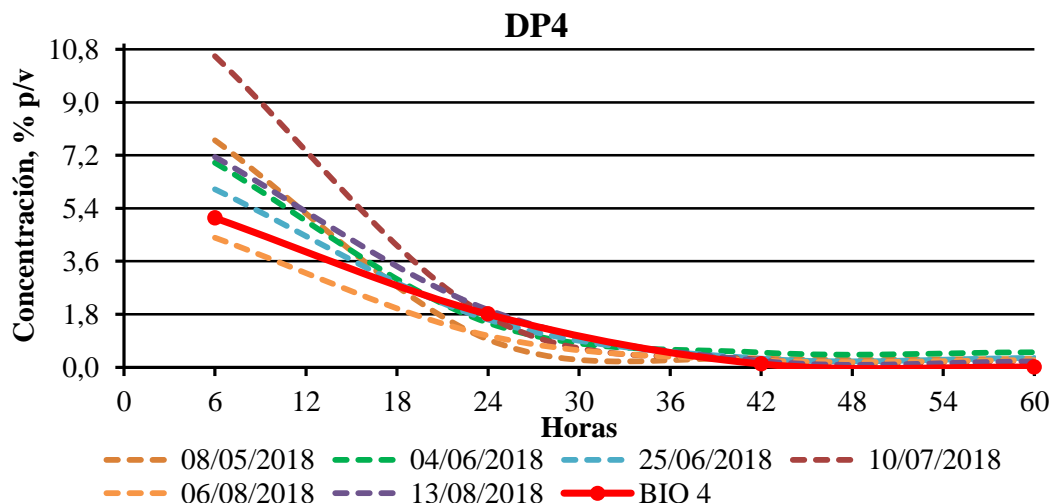


Gráfico 1. Concentración de DP4 durante la fermentación

En cuanto a los perfiles de glucosa del Gráfico 2, en todos los casos las curvas se encuentran por debajo del valor esperado. Lo cual se condice con una disminución de la actividad enzimática, se obtienen mayores porcentajes de DP4 (mayor grado de polimerización) y disminuye la obtención de glucosa. (Ver Tabla AII. 2, en página 33)

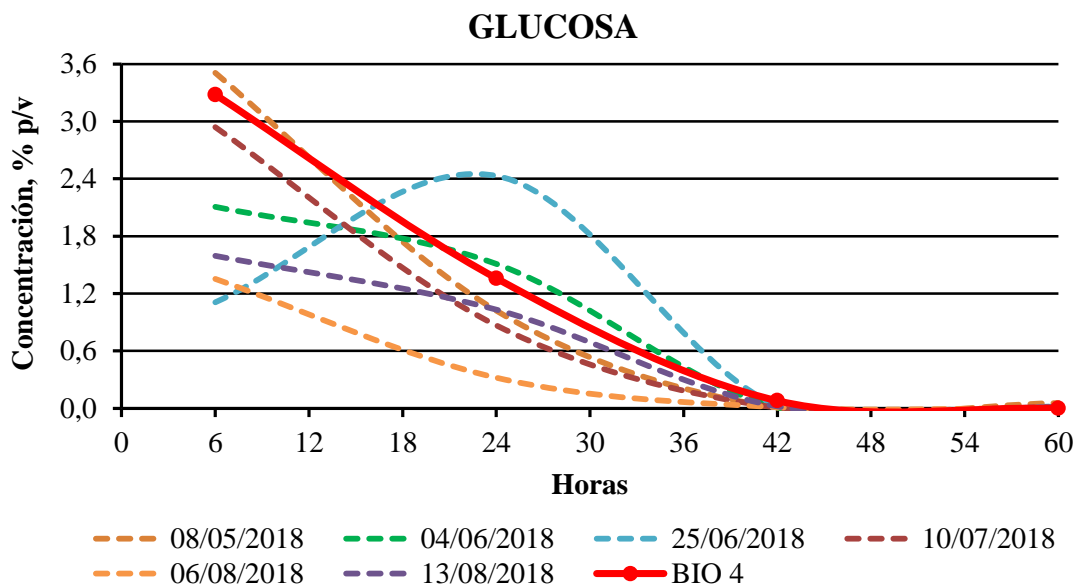


Gráfico 2. Concentración de glucosa durante la fermentación

3.5.2. Perfil de azúcares en fin de fermentación

La concentración de azúcares, una vez finalizada la fermentación, es un indicio del grado de conversión y por ende de la producción de etanol.

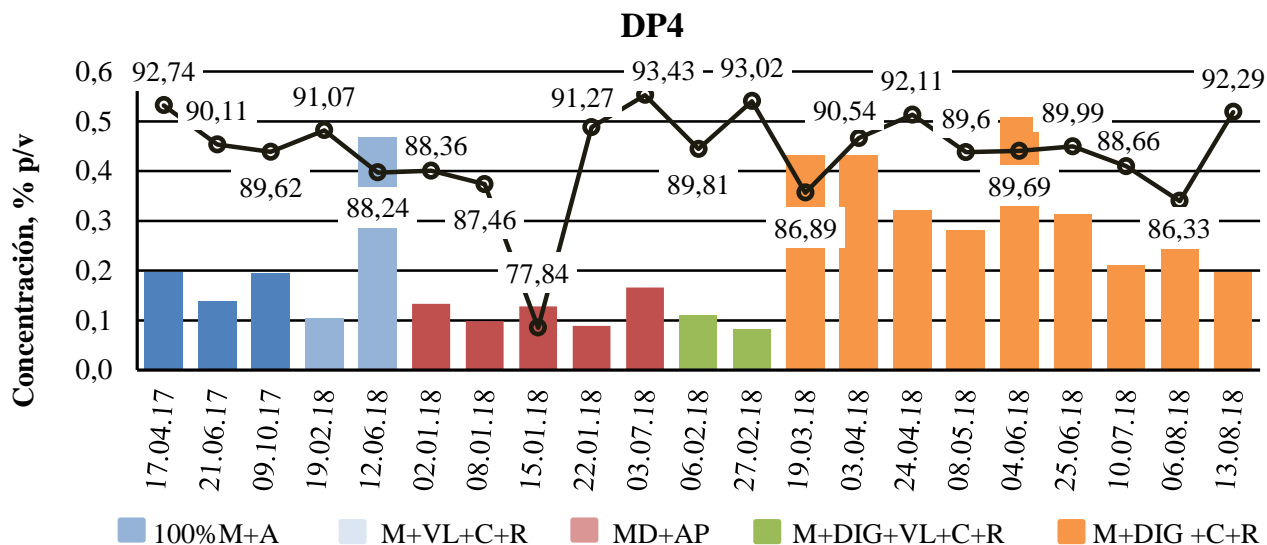


Gráfico 3. Concentración de DP4 al finalizar la fermentación

En el Gráfico 3, se observa que en todos los ensayos, el porcentaje final de DP4 es elevado y es aún mayor en aquellos con adición de digestato. Entre estos la mayor eficiencia se alcanzó en el ensayo del día 13/08, en el cual se obtuvo una concentración de DP4 semejante a la lograda en el primer ensayo realizado solo con maíz.

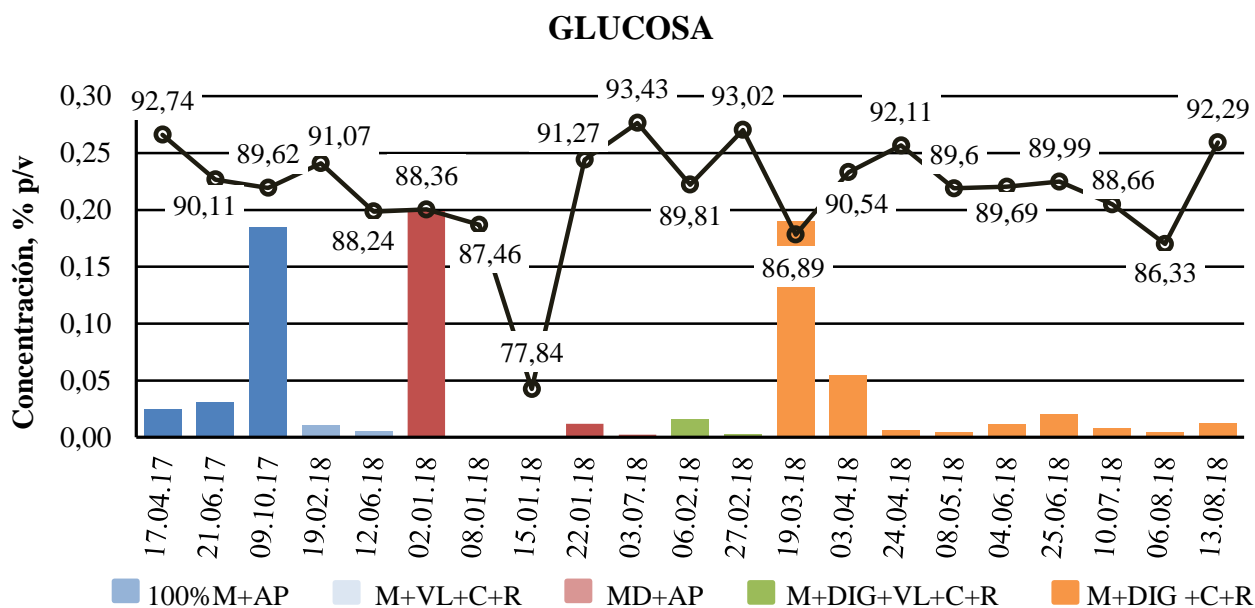


Gráfico 4. Concentración de glucosa al finalizar la fermentación

El Gráfico 4 muestra que la concentración final de glucosa en casi todos los ensayos es muy baja indicando una buena conversión de la misma en etanol. En aquellos casos donde es alta se ve una clara disminución en la eficiencia del proceso.

Estos resultados llevan a la conclusión de que el alto porcentaje final de DP4 es una de las principales causas de la disminución en la eficiencia de los ensayos. (Ver Tabla AII. 3, en página *¡Error! Marcador no definido.*)

3.5.3. Perfil de ácidos durante la fermentación

Una excesiva concentración de ácidos indica una posible infección en el mosto por bacterias que compiten con la levadura desviando el proceso de fermentación alcohólica.

En el Gráfico 5 se puede apreciar que en todos los ensayos la concentración de ácido láctico es considerablemente menor al valor establecido como límite (0,8% p/v). (Ver Tabla AIII. 1, en página 35)

ÁCIDO LÁCTICO

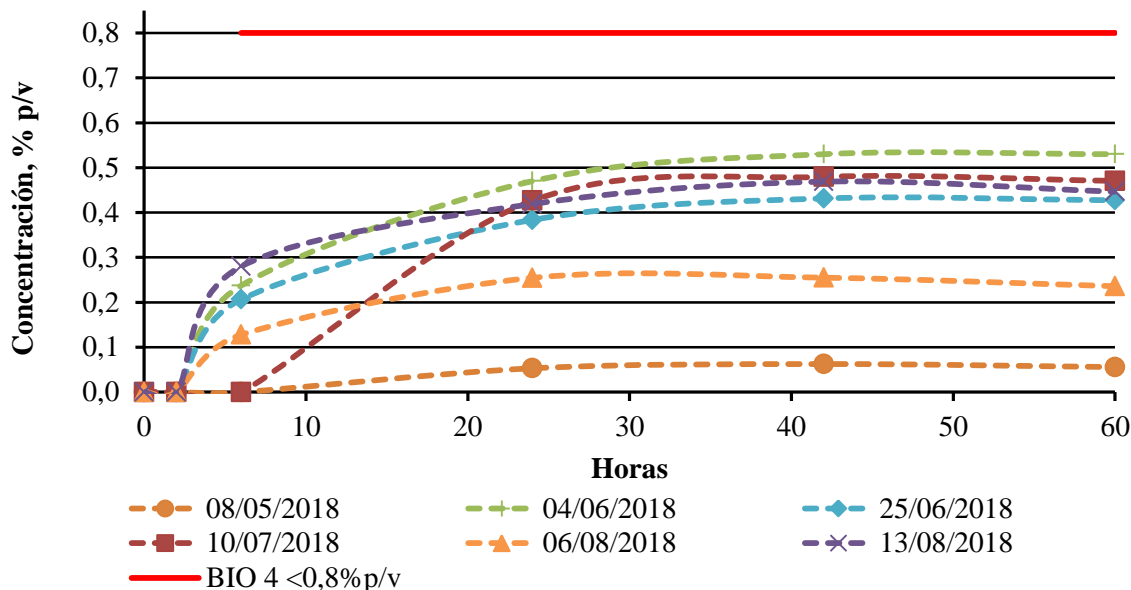


Gráfico 5. Concentración de ácido láctico durante la fermentación

El porcentaje de ácido acético una vez finalizada la fermentación debe ser menor al 0,05% p/v, de acuerdo con los valores de referencia establecidos en la planta BIO4. El Gráfico 6 muestra que en la mayoría de los ensayos se finalizó con valores inferiores pero muy cercanos al límite. (Ver Tabla AIII. 2, en página 35)

ÁCIDO ACÉTICO

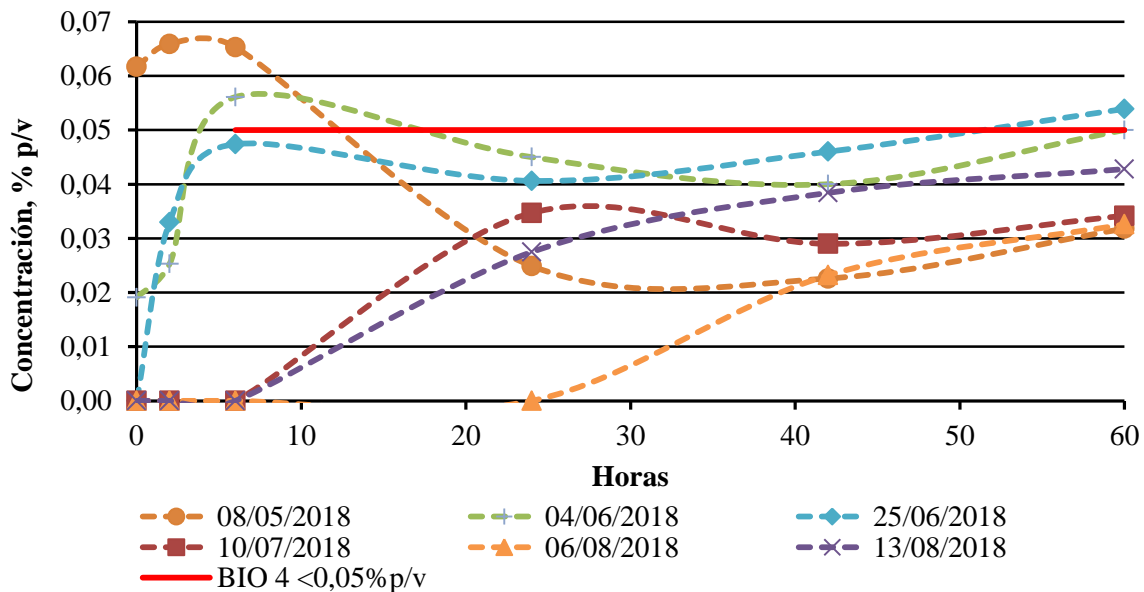


Gráfico 6. Concentración de ácido acético durante la fermentación

Tanto en el perfil de ácido láctico como en el de ácido acético, se observa un aumento en la concentración entre las 6 y 24 horas y a partir de allí el porcentaje no varía considerablemente. Por lo que es de gran importancia el control del crecimiento de bacterias contaminantes en las primeras horas de fermentación.

El menor valor para ambos parámetros se obtuvo en el ensayo del día 08/05, seguido del ensayo del 06/08. En el primero antes de iniciar la fermentación se adicionaron antibióticos y el segundo ensayo se realizó luego de una limpieza CIP.

3.5.4. Perfil de ácidos en fin de fermentación

En todos los ensayos realizados con adición de digestato los valores de ácido láctico se encuentran por debajo del 0,8% p/v, como se puede ver en el Gráfico 7. Sin embargo, en su mayoría se encuentran por encima de aquellos en donde solo se utilizó maíz, alcanzando en consecuencia valores de eficiencia inferiores.

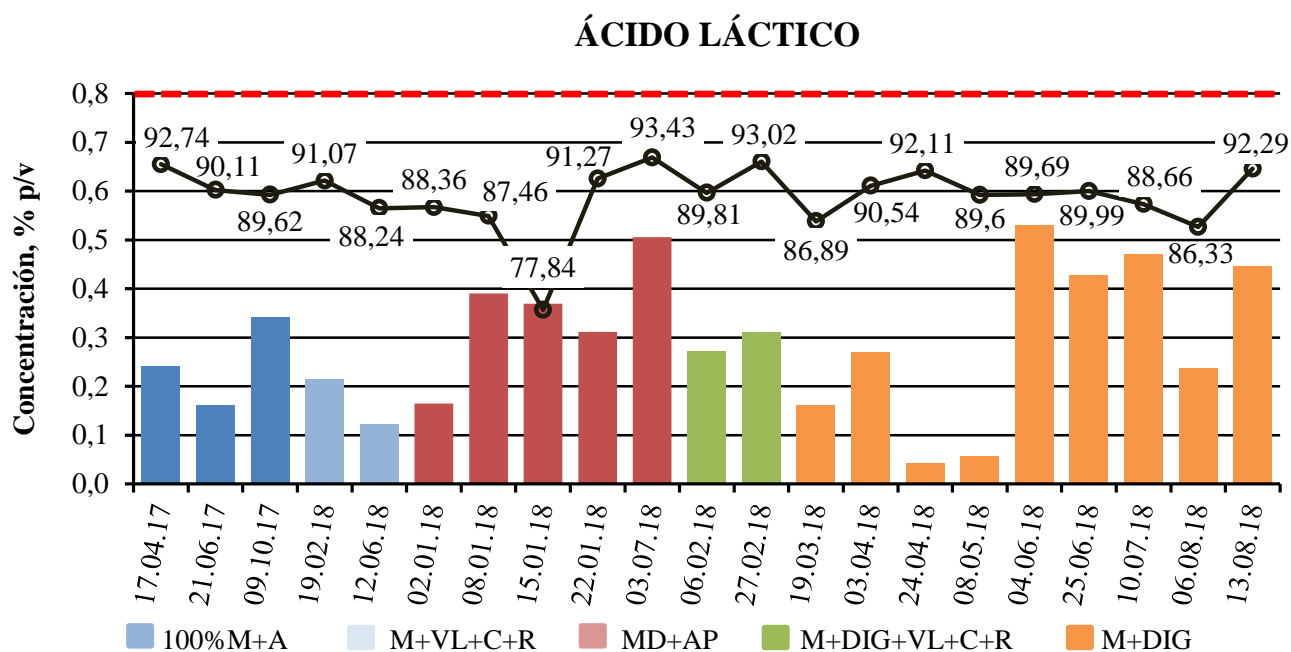


Gráfico 7. Concentración de ácido láctico al finalizar la fermentación

Por otro lado, el Gráfico 8 muestra que las concentraciones de ácido acético en todos los casos se encuentran por encima o muy cercanas al 0,05% p/v. Sin embargo en los ensayos con maíz y digestato se obtuvieron buenos resultados, en la mayoría de ellos la concentración final no superó el valor de referencia de BIO4. En el último ensayo se alcanzó una eficiencia alta,

similar a la del primer ensayo realizado solo con maíz y agua de proceso. (Ver Tabla AIII. 3, en página 36)

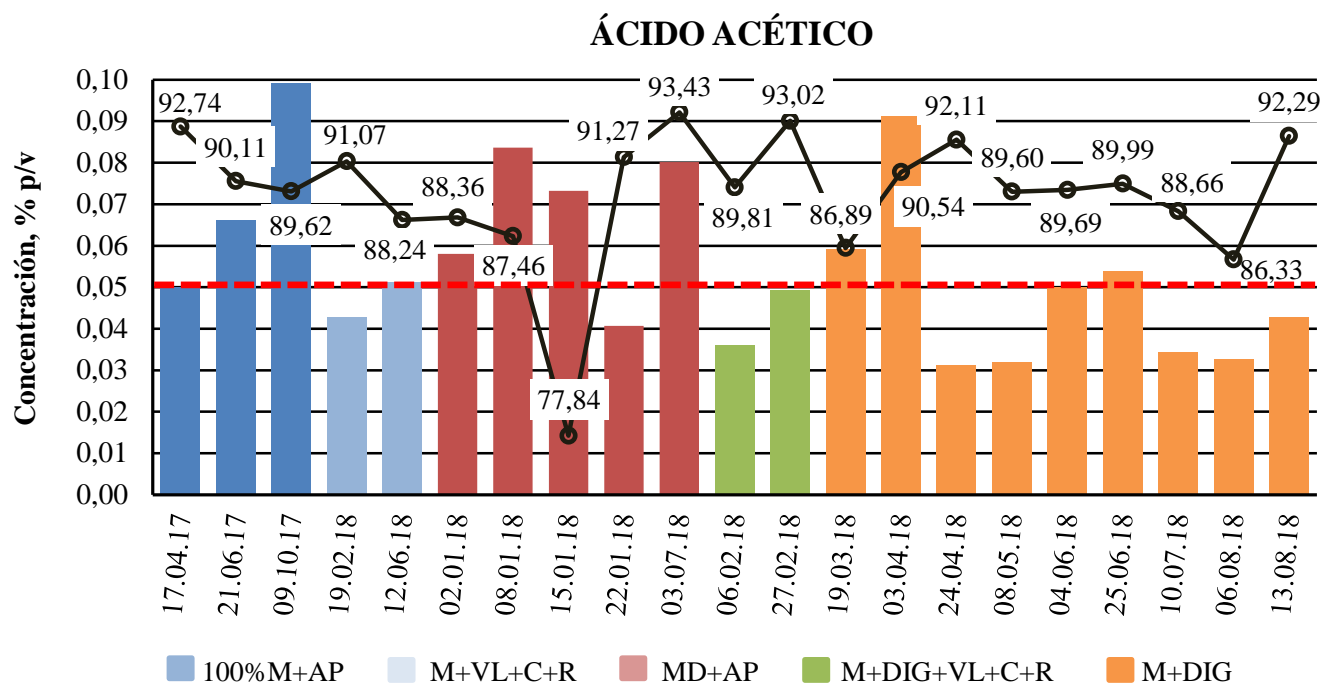


Gráfico 8 . Concentración de ácido acético al finalizar la fermentación

3.6. Proposiciones de mejora

A partir del análisis de resultados se observó que el instante donde la producción de ácidos presenta un pico se condice con el inicio de la etapa exponencial de crecimiento de las bacterias que favorecen esta ruta metabólica. Por ello, se recomienda la inhibición de estas al inicio de la fermentación, haciendo uso de antibióticos, para prevenir su crecimiento y por ende la producción excesiva de ácidos láctico y acético.

A su vez, esta inhibición de las bacterias contaminantes evitará la disminución del pH a valores que ocasionen la pérdida de actividad de las enzimas.

Finalmente, debido a resultados satisfactorios logrados en el último ensayo, se aconseja la realización periódica de una limpieza CIP para evitar la acumulación de suciedad en los equipos y posibles contaminaciones del fluido de proceso.



CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

En el desarrollo de la Práctica Profesional, se lograron cumplir satisfactoriamente todos los objetivos planteados en el plan de trabajo. El principal objetivo, que consistió en analizar los perfiles de ácidos y azúcares en los distintos ensayos, se logró efectuar gracias a la predisposición de la empresa al momento de brindar la información necesaria. Sin embargo, la aplicación de las propuestas de mejora no se pudo concretar debido a la finalización del período de realización de la práctica.

En cuanto al ambiente de trabajo, desde la empresa se otorgaron todas las herramientas necesarias para el desempeño de las actividades. Para el análisis de las muestras se hizo uso de las instalaciones del laboratorio, donde los empleados siempre se mostraron muy atentos y dispuestos a resolver dudas o complicaciones con el manejo de los equipos. En la Planta Experimental el encargado del sector se mostró predispuesto a mostrar en detalle todas las actividades del sector y constantemente alentó el desarrollo como profesional.

En lo personal se logró una participación activa en todas las actividades a realizar en el sector. Además la interacción con profesionales de otros ámbitos y operarios permitió ampliar los conocimientos y apreciar la importancia del trabajo en equipo.

Finalmente se debe destacar que la experiencia resultó muy enriquecedora para la formación como profesional en la industria.



CAPÍTULO 5: BIBLIOGRAFÍA

- Bioetanol Río Cuarto S.A. (2018). Memoria descriptiva [Figura 1].
- K.A. Jacques, T.P. Lyons y D.R. Kelsall. (2003). The Alcohol Textbook, a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries. Nottingham: Nottingham University Press.
- *Fermentación acética* [en línea] [fecha de consulta: 19 septiembre 2018]. Disponible en: www.ecured.cu/Fermentación_acética
- Bioetanol Río Cuarto S.A. (2018). Organigrama de la empresa [Figura 4].
- K.A. Jacques, T.P. Lyons y D.R. Kelsall. (2003). Título del trabajo [Ecuación 1].
- Bioetanol Río Cuarto S.A. (2018). Perfiles de azúcares y ácidos grasos [Gráficos]

ANEXO I: DOCUMENTOS REDACTADOS

Lección de un punto (LUP)

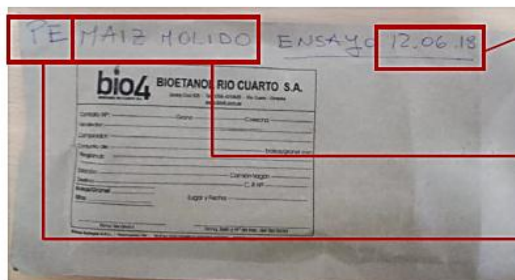
	LECCION DE UN PUNTO - LUP			LUP XX- N°
	Tema:			
Preparó:				
Clasificación de objeto:	Conocimientos básicos	Mejora de calidad	Ej. De problemas	
	Mejora de proceso	Mejora de seguridad	Otros	

ROTULACIÓN DE ENVASES PARA ENSAYOS

Toma de muestra de maíz

Envase a utilizar: sobre de madera.

Rótulo:



Fecha de inicio del ensayo

Tipo de maíz

Por Planta Experimental

Toma de muestra durante la licuefacción

Envase a utilizar: recipiente de 500 ml.

Rótulo:

ENSAYO PE (FECHA DE INICIO)
Licuefacción (hora de licuefacción 0, 2,4) hs.
(Análisis a realizarle a la muestra)



Toma de muestra durante la fermentación


Envase a utilizar: recipiente de 200 ml.

Rótulo:

ENSAYO PE (FECHA DE INICIO)
Fermentación (hora de fermentación 0, 6,12,...,60) hs.
(Análisis a realizarle a la muestra)



Resultado	Fecha:	
	Expone:	
	Participantes:	

	LECCION DE UN PUNTO - LUP			LUP XX- N°	
Tema:					
Preparó:					
Clasificación de objeto:	Conocimientos básicos		Mejora de calidad		Ej. De problemas
	Mejora de proceso		Mejora de seguridad		Otros

Toma de muestras especiales (Digestato, Aguas iniciales, etc)

Envase a utilizar: recipiente de 200 ml.

Rótulo:

ENSAYO PE (FECHA DE INICIO)

Muestra (Digestato, aguas iniciales,..)

(Análisis a realizarle a la muestra)



Toma de muestras para laboratorio de Bs. As.

Envase a utilizar: botella plástica de INDUSER.

Rótulo:

PARA INDUSER (FECHA DE INICIO DEL ENSAYO)

Muestra = PE

Tipo de muestra

(Ác. Acético + butírico + propionico)



Toma de muestras para análisis RAT *

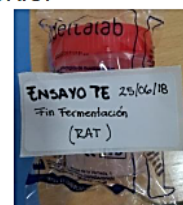
Envase a utilizar: recipiente esterilizado. ¡NO SACAR DEL ENVOLTORIO!

Rótulo:

ENSAYO PE (FECHA DE INICIO)

Etapas del muestreo

(RAT)



* colocar el rótulo sobre el envoltorio, pegándolo con cinta adhesiva.

Una vez tomada la muestra pegar el rótulo sobre el recipiente

NOTA: Los recipientes rotulados se colocan en su correspondiente lugar, delimitado en la mesa.

Resultado	Fecha:	
	Expone:	
	Participantes:	

Figura AI 1. Lección de un punto para el rotulado de recipientes de muestreo

Memoria descriptiva de Planta Experimental

	Memoria Descriptiva: Planta Experimental	Página 1 de 4
		P.PE Rev. 0
		Fecha Elab: 26/06/2018

	ELABORA/MODIFICA	CONTROLA	APRUEBA
Nº Revisión	Función	Función	Función

NOTA: El presente documento es propiedad de Bioetanol Río Cuarto SA y está prohibida la reproducción parcial y/o total de la información sin un acuerdo por escrito.

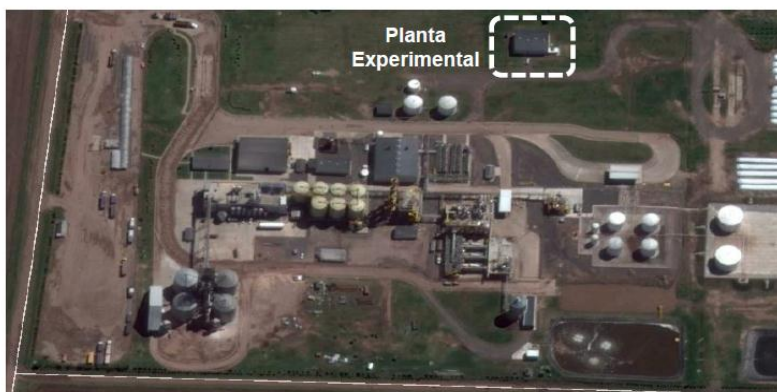
1. **OBJETIVO:**
2. **ALCANCE:**
3. **DEFINICIONES Y SIGLAS:**
4. **DOCUMENTACION DE REFERENCIA:**
5. **DESARROLLO:**

5.1. Descripción del Proceso en Planta Experimental

Bioetanol Río Cuarto S.A. presenta dentro de sus instalaciones una planta experimental destinada a la realización de diferentes ensayos a escala piloto, para la producción de alcohol al 96%. El fin de dicha instalación es estudiar el rendimiento logrado a partir de la aplicación de diferentes variaciones en el proceso de producción, ya sea en las materias primas utilizadas y/o en el procedimiento llevado a cabo.

5.1.1. Ubicación de la planta

La Planta Experimental se encuentra dentro del predio de Bioetanol Río Cuarto S.A., como se puede observar en la siguiente imagen:





Memoria Descriptiva: Planta Experimental

Página 2 de 4

P.PE Rev. 0

Fecha Elab: 26/06/2018

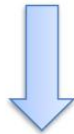
5.2. Descripción del proceso de producción



Almacenamiento del cereal



Destilación



Carga del cereal




Fermentación



Molienda



Licuefacción

	Memoria Descriptiva: Planta Experimental	Página 3 de 4
		P.PE Rev. 0
		Fecha Elab: 26/06/2018

Almacenamiento del cereal: Se encuentra delimitado con cinta amarilla el espacio destinado a almacenar los distintos cereales que se utilizarán en los ensayos.

Carga del cereal: De acuerdo a la receta previamente establecida para el ensayo, se carga en la tolva TA1701 la cantidad correspondiente de cereal haciendo uso del sinfín RT1701.

Molienda: Consiste en hacer pasar el cereal a través del molino MG1701 para obtener un polvo fino (harina de maíz o harina de soja).

Licuefacción: En el tanque de licuefacción TQ1701, se carga una mezcla de aguas que consiste en agua de proceso, condensado y agua de rechazo de osmosis. También se adiciona vinaza liviana o digestato de acuerdo con lo estipulado en la receta del ensayo correspondiente. Luego se descarga en dicho tanque la harina de cereal utilizando el sinfín anaranjado TE1702, y una vez finalizada la carga se adiciona la enzima alfa amilasa y se mantiene la mezcla a una temperatura de 85°C por 4hs.

En caso de adicionar digestato se debe realizar en primer lugar un tratamiento térmico de la mezcla de aguas, el cual consiste en recircular la mezcla durante 2hs a una temperatura de 90°C. Luego se da inicio a la licuefacción previamente detallada.

Fermentación: Esta mezcla es enfriada a una temperatura óptima para lograr la fermentación alcohólica con la levadura que es de 33°C. Luego se realiza el trasvase de dicha mezcla desde el tanque de licuefacción TQ1701 al fermentador TQ1702 y se adicionan la levadura, la enzima glucoamilasa y urea. Las últimas dos se deben agregar en las dosis correspondientes y en la hora de fermentación estipulada en la receta del ensayo. El proceso de fermentación demora aproximadamente 60 hs.

Destilación: El mosto fermentado es enviado al destilador TD1701 donde se separan los diferentes componentes de la mezcla obteniendo dos corrientes, una de alcohol a 96% de pureza, y otra de vinaza pesada que contiene todos los sólidos no fermentables, levaduras y el agua remanente. Finalmente para obtener alcohol al 96% en estado líquido, la corriente que egresa del destilador debe circular por el condensador IC1702.


5.3. Listado de equipos

5.3.1. Molienda

Balanza electrónica
Sinfín; RT1701 (5,5 HP)
Tolva de almacenamiento; TA1701
Molino de martillos; MG1701 (5,5 HP)
Sinfín; RT1702 (2 HP)

5.3.2. Licuefacción

Tanque licuefactor; TQ1701
Agitador del tanque licuefactor; AG1701 (1,5 HP)
Bomba de mosto; BO1701 (3 HP)
Intercambiador de calor espiral; IC1701

	Memoria Descriptiva: Planta Experimental	Página 4 de 4
		P.PE Rev. 0
		Fecha Elab: 26/06/2018

5.3.3. Fermentación

Tanque de fermentación 1 con camisa calefactora; TQ1702
 Agitador del fermentador 1; AG1702 (1,5 HP)
 Tanque de fermentación 2 con camisa calefactora; TQ1703
 Agitador del fermentador 2; AG1703 (1,5 HP)
 Bomba de mosto fermentado BO1702 (3 HP)

5.3.4. Destilación

Columna de destilación, TD1701
 Agitador; AG1704 (0,5 HP)
 Condensador; IC1702

5.3.5. Generación de agua caliente

Calentador eléctrico; CL1701
 Bomba de retorno de agua caliente; BO1703
 Tanque pulmón de agua caliente; TQ1704

5.3.6. Agua de refrigeración

Torre de enfriamiento de tiro inducido, TE1701
 Ventilador de torre de enfriamiento; VE1701
 Bomba centrífuga; BO1704

5.4. Seguridad industrial

5.5. Efluentes generados

- Efluentes líquidos provenientes de las instalaciones sanitarias

Son los generados en baños y duchas. Son de característica residual domiciliaria, con contenidos de materia orgánica y sólidos disueltos semejantes a líquidos cloacales de baja carga.

- Efluentes líquidos industriales

Los efluentes generados son los provenientes del agua de lavado, ya que una vez finalizados cada uno de los ensayos se lleva a cabo la limpieza y enjuague de los equipos involucrados en el mismo.

1. REGISTROS:

2. ANEXOS:

3. ARCHIVO: Este documento se guarda por 6 años.

Figura AI 2. Memoria descriptiva de la Planta Experimental

Diagrama de bloques de la Planta Experimental

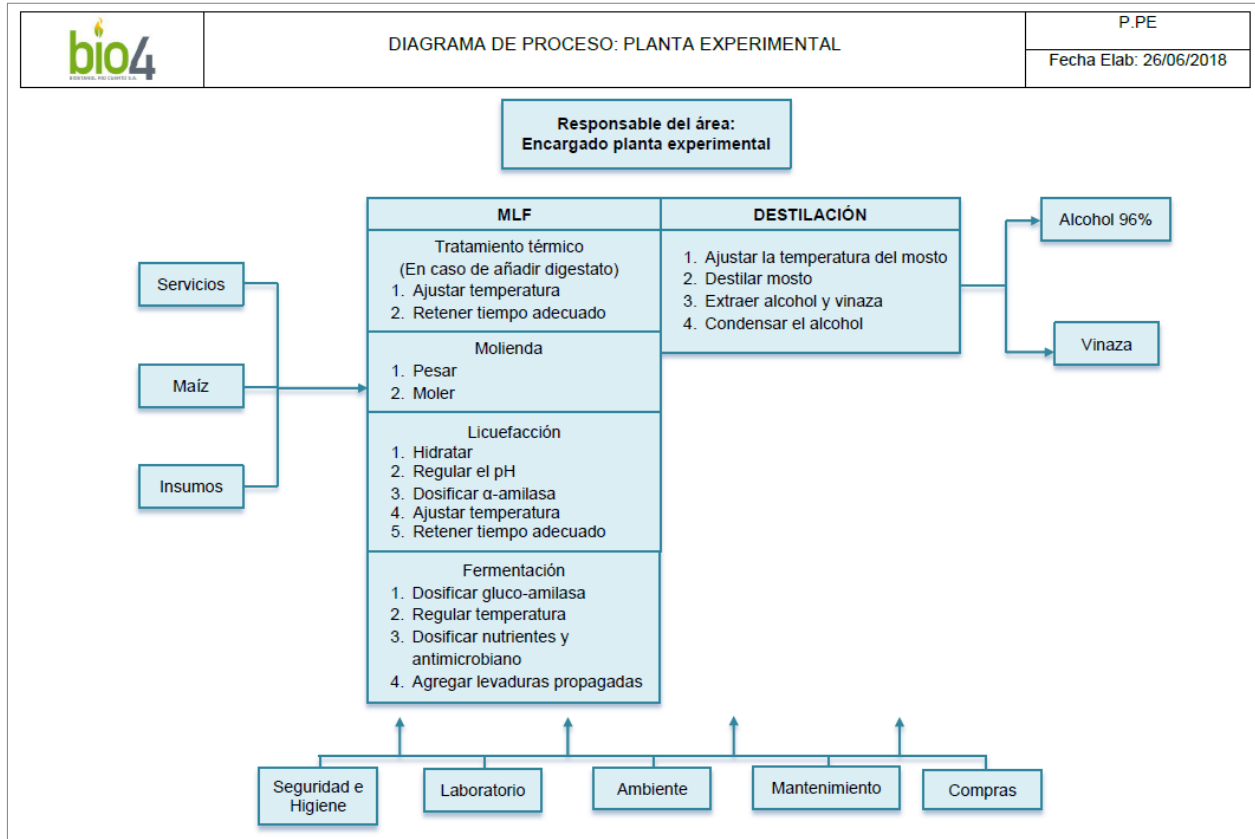


Figura AI 3. Diagrama de bloques de la Planta Experimental

ANEXO II: AZÚCARES

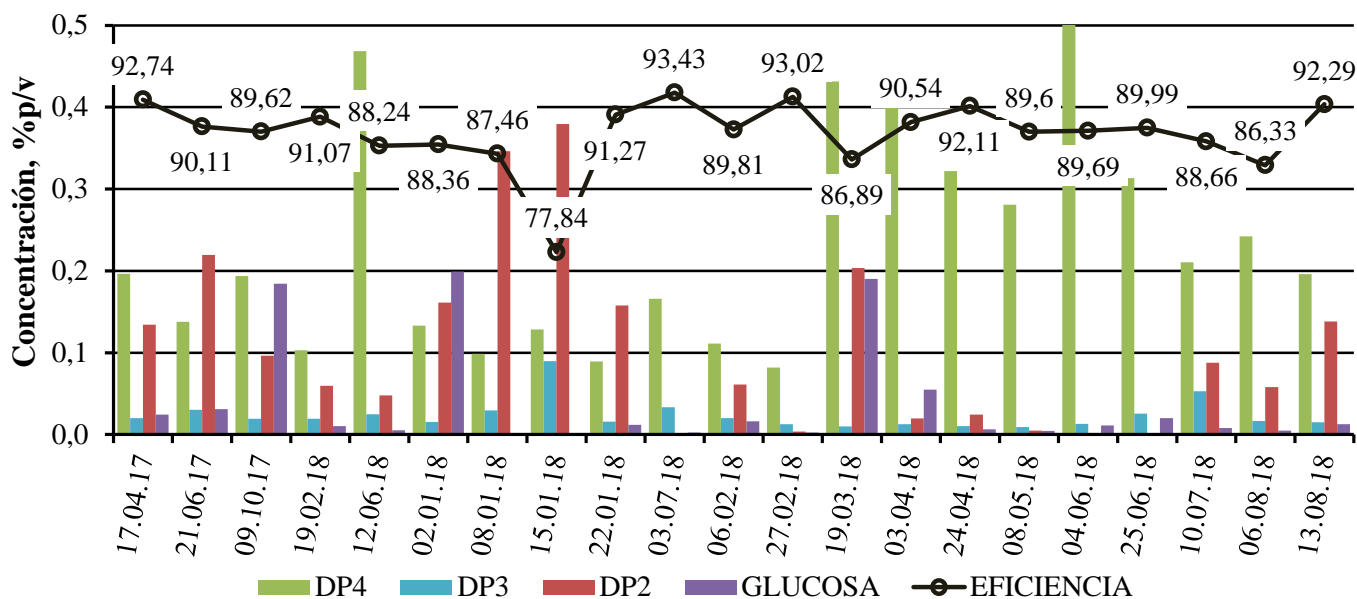


Gráfico AII. 1. Concentración de azúcares al finalizar la fermentación

Tabla AII. 1. Concentración de DP4 durante la fermentación

Hora	Ensayos						BIO 4
	08/05/2018	04/06/2018	25/06/2018	10/07/2018	06/08/2018	13/08/2018	
6	7,7114	6,9478	6,0456	10,5700	4,4018	7,1457	5,07
24	0,9421	1,5100	1,6212	1,7330	1,0719	1,9506	1,80
42	0,2955	0,5000	0,2929	0,2530	0,2328	0,2132	0,11
60	0,2810	0,5080	0,3135	0,2106	0,2423	0,1962	0,00

Tabla AII. 2. Concentración de glucosa durante la fermentación

Hora	Ensayos						BIO 4
	08/05/2018	04/06/2018	25/06/2018	10/07/2018	06/08/2018	13/08/2018	
6	3,5075	2,1070	1,1090	2,9400	1,3535	1,5945	3,28
24	1,0216	1,5100	2,4304	0,8676	0,3205	1,0321	1,36
42	0,0028	0,0100	0,0275	0,0059	0,0123	0,0206	0,08
60	0,0559	0,0110	0,0200	0,0078	0,0048	0,0128	0,00

Tabla AII. 3. Azúcares en fin de fermentación

Ensayo		Eficiencia	DP4	DP3	DP2	Glucosa
100%M+AP	17.04.17	92,74	0,197	0,020	0,134	0,024
	21.06.17	90,11	0,138	0,030	0,220	0,031
	09.10.17	89,62	0,194	0,019	0,096	0,184
M+VL+C+R	19.02.18	91,07	0,103	0,019	0,060	0,010
	12.06.18	88,24	0,469	0,025	0,048	0,005
10% MD+AP	02.01.18	88,36	0,133	0,015	0,161	0,199
20% MD+AP	08.01.18	87,46	0,099	0,029	0,346	0,715
	15.01.18	77,84	0,128	0,089	0,379	4,019
	22.01.18	91,27	0,089	0,016	0,158	0,012
17,8%MD+C+R+VL	03.07.18	93,43	0,166	0,033	0,000	0,002
DIG+VL+C+R	06.02.18	89,81	0,111	0,020	0,061	0,016
	27.02.18	93,02	0,082	0,012	0,004	0,002
DIG+C+R	19.03.18	86,89	0,431	0,010	0,204	0,190
	03.04.18	90,54	0,432	0,013	0,020	0,055
	24.04.18	92,11	0,322	0,010	0,024	0,006
	08.05.18	89,60	0,281	0,009	0,005	0,004
	04.06.18	89,69	0,508	0,013	0,000	0,011
	25.06.18	89,99	0,314	0,026	0,000	0,020
	10.07.18	88,66	0,211	0,053	0,088	0,008
	06.08.18	86,33	0,242	0,017	0,058	0,005
	13.08.18	92,29	0,196	0,015	0,138	0,013

ANEXO III: ÁCIDOS GRASOS

Tabla AIII. 1. *Concentración de ácido láctico durante la fermentación*

Hora	Ensayos					
	08/05/2018	04/06/2018	25/06/2018	10/07/2018	06/08/2018	13/08/2018
6	0,0000	0,2374	0,2067	0,0000	0,1280	0,2802
24	0,0532	0,4700	0,3837	0,4265	0,2546	0,4191
42	0,0626	0,5300	0,4314	0,4795	0,2550	0,4688
60	0,0559	0,5300	0,4273	0,4705	0,2360	0,4465

Tabla AIII. 2. *Concentración de ácido acético durante la fermentación*

Hora	Ensayos					
	08/05/2018	04/06/2018	25/06/2018	10/07/2018	06/08/2018	13/08/2018
0	0,0617	0,0191	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0659	0,0253	0,0330	0,0000	0,0000	0,0000
6	0,0653	0,0561	0,0474	0,0000	0,0000	0,0000
24	0,0249	0,0450	0,0406	0,0347	0,0000	0,0275
42	0,0226	0,0400	0,0460	0,0290	0,0232	0,0384
60	0,0318	0,0500	0,0539	0,0342	0,0326	0,0428

Tabla AIII. 3. Concentración de ácido láctico y acético en fin de fermentación

Ensayo		Eficiencia	Ác. Acético	Ác. Láctico
100%M+AP	17.04.17	92,74	0,050	0,241
	21.06.17	90,11	0,066	0,161
	09.10.17	89,62	0,099	0,341
M+VL+C+R	19.02.18	91,07	0,043	0,215
	12.06.18	88,24	0,051	0,122
10% MD+AP	02.01.18	88,36	0,058	0,165
	08.01.18	87,46	0,084	0,390
20% MD+AP	15.01.18	77,84	0,073	0,369
	22.01.18	91,27	0,041	0,312
	03.07.18	93,43	0,080	0,506
17,8%MD+C+R+VL	06.02.18	89,81	0,036	0,271
	27.02.18	93,02	0,049	0,310
M+DIG+VL+C+R	19.03.18	86,89	0,059	0,161
	03.04.18	90,54	0,091	0,270
	24.04.18	92,11	0,031	0,043
	08.05.18	89,60	0,032	0,056
	04.06.18	89,69	0,050	0,530
	25.06.18	89,99	0,054	0,427
	10.07.18	88,66	0,034	0,471
	06.08.18	86,33	0,033	0,236
	13.08.18	92,29	0,043	0,447