ISSN en trámite

Memorias del Congreso Internacional de Energía de la Academia Mexicana de Energía

No. 2
Enero 2016-Diciembre 2017
Publicación bianual

Energía y desarrollo en el siglo XXI: Un enfoque globalizado

Academia Mexicana de Energía, A.C.

Editores de la publicación:

José Antonio Colín Luna
Margarita M. González Brambila
Rubén Dorantes Rodríguez
Alfonso Talavera López
Carlos Omar Castillo Araiza

MEMORIAS DEL CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA DE LA ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA. Núm. 2, enero 2016-diciembre 2017, es una publicación bianual de la Academia Mexicana de Energía, A.C. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Página electrónica de la revista: https://www.amexen.org/memorias.html y dirección electrónica: jacl@azc.uam.mx Editor responsable: Dr. José Antonio Colín Luna. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del Título 04-2024-011914253400-102, ISSN en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Dr. José Antonio Colín Luna. Calle Tehuantepec No. 39, Col. Roma Sur, Alcaldía Cuauhtémoc, C.P. 06760 Ciudad de México, México. Fecha de última modificación: 23 de mayo de 2024. Tamaño del archivo: 27 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Academia Mexicana de Energía, A.C.

CONGRESO INTERNACIONAL DE ENERGÍA 2017 (CIE 2017)/
INTERNATIONAL ENERGY CONFERENCE 2017 (IEC 2017)

CIE 2017

Congreso Internacional de Energía
International Energy Conference 2017

Memoria de la Conferencia

Conference Proceedings

"Energía y desarrollo en el siglo XXI: un enfoque globalizado"

"Energy and development in the XXI century: a global approach"

Ciudad de México, D.F., México
4 - 8 - Sept 2017

ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA A. C.

Instituciones Organizadoras/ Organizing Institutions

ACADEMIA MEXICANA DE ENERGÍA, A. C.

PRESIDENTA
Margarita Mercedes González Brambila

VICEPRESIDENTE
Carlos Omar Castillo Araiza

SECRETARIO
José Antonio Colín Luna

TESORERA
Rocío Sánchez Pérez

VOCAL DE COMISIONES DE ESPECIALIDAD
Homero Jiménez Rabiela

VOCAL DE COMUNICACIÓN
José Juan Martínez Nates

VOCAL DE DELEGACIONES Y REPRESENTACIONES REGIONALES
Ma. Del Carmen Monterrubio Badillo

VOCAL DE EVENTOS TÉCNICOS
Isaías Hernández Pérez

PÁGINA EN BLANCO

Universidad Autónoma Metropolitana

RECTOR GENERAL
Eduardo Abel Peñalosa Castro

SECRETARIO GENERAL
Norberto Manjarrez Álvarez

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Rectora en funciones
Norma Rondero López

UNIDAD CUAJIMALPA

Rector
Rodolfo René Suárez Molnar

UNIDAD IZTAPALAPA

Rector
José Octavio Nateras Domínguez

Secretario
Miguel Ángel Gómez Fonseca

UNIDAD LERMA

Rector
Emilio Sordo Zabay

Secretario
Darío Guaycochea Guglielmi

UNIDAD XOCHIMILCO

Rectora
Patricia Emilia Alfaro Moctezuma

Secretario
Guillermo Joaquín Jiménez Mercado

Instituto Politécnico Nacional

DIRECTOR GENERAL
Enrique Fernández Fassnacht

SECRETARIO GENERAL
Julio Gregorio Mendoza Álvarez

SECRETARIO ACADÉMICO
Miguel Ángel Álvarez Gómez

SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
José Guadalupe Trujillo Ferrera

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

Director
Abelardo I. Flores Vela

Subdirector de Posgrado
Gabriel Pineda Flores



Universidad Autónoma Metropolitana

Posgrado en Ingeniería de Procesos

Comité de Estudios

Dr. Héctor Puebla Núñez
Coordinador

Dr. José Antonio Colín Luna

Dr. José Luis Contreras Larios

Dra. Virginia González Velez

Dr. Miguel A. Gutiérrez Limón
(asesor)



Universidad Nacional Autónoma de México

Instituto de Energías Renovables

DIRECTOR
Antonio del Río Portilla

Subdirector Académico
Camilo Alberto Arancibia Bulnes

Universidad Iberoamericana

RECTOR
David Fernández Dávalos

Vicerrector
Alejandro Guevara Sanginés

Director del Departamento de Ingenierías
Jorge Andrés Martínez Alarcón

Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Francisco Martín del Campo

PÁGINA EN BLANCO

Palabras de Bienvenida

El CIE-2017 es un evento interdisciplinario que tiene por objeto conocer los avances en materia de fuentes convencionales y alternas de energía, así como su generación y uso eficiente, sustentabilidad, políticas públicas, educación, cultura, auditoría de energía y evaluación del ciclo de vida, para analizar, discutir y proponer proyectos de investigación básica y aplicada, de desarrollo tecnológico y de políticas en materia de energía.

Por otra parte, reúne a personalidades del sector industrial, académico, político y del sector energético público y privado, con el objetivo de crear un espacio que fomente la cooperación y vinculación de todos estos sectores y la difusión del conocimiento. Esperamos que esta vinculación genere proyectos de gran trascendencia que impacten en el sector energético.

Entre las actividades del CIE-2017 se ofrecerán conferencias Magistrales con la participación de plenaristas a nivel internacional como el Dr. Hugo Ignacio de Lasa, de la Universidad de Western Ontario, Canadá; del Dr. Claudio Zaror Zaror de la Universidad de Concepción, Chile; del Dr. Hector Poggi Varaldo, del Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México; del Dr. José Luis Maldonado Rivera, del Centro de Investigaciones Ópticas A.C. (CIO), México; del Dr. Rubén Dorantes Rodríguez, del Dr. Francisco Javier Zaragoza Martínez, y del Dr. José Juan González Márquez, de la Universidad Autónoma Metropolitana, México. Además, se realizará una mesa redonda con personalidades de reconocido prestigio y se ofrecerán diferentes talleres donde se impartirán cursos sobre la utilización de paquetes de software especializados y eficiencia energética, entre otros.

Esperamos que este Congreso sea provechoso para todos ustedes.

¡Sean todos Bienvenidos!

Dra. Margarita M. González Brambila
Academia Mexicana de Energía
México
Presidente

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Academia Mexicana de Energía
México
Vice-Presidente

PÁGINA EN BLANCO

Chairmans´ Welcome

The Mexican Academy of Energy A.C., the Metropolitan Autonomous University, the National Polytechnic Institute and the National Autonomous University of Mexico, are pleased to welcome you to the 2017 International Energy Conference (IEC-2017) to be held in Mexico City, on September 4-8, 2017.

The IEC-2017 is an interdisciplinary event interested in analyzing global developments on different energy topics, namely conventional and alternative energy sources, generation and efficient energy usage, sustainability, public policy, education and culture, energy audit and life-cycle assessment. The IEC-2017's primary goal is to analyze, discuss and propose projects related to basic and applied research, technological advances and energy policies. This conference gathers a group of personalities from Industry, Academia and Public sector; promoting knowledge dissemination as well as the cooperation and involvement of these areas.

Among the activities being offered by the CIE 2017, plenary lectures from world renowned researchers, such as Dr. Hugo de Lasa, from Western University, Canada; Dr. Claudio Zaror from Universidad de Concepción, Chile; Dr. Hector Poggi Varaldo, from CINVESTAV of Instituto Politécnico Nacional, México; Dr. José Luis Maldonado Rivera, from Centro de Investigaciones Ópticas A.C. (CIO), México; Dr. Rubén Dorantes Rodríguez, Dr. Francisco Javier Zaragoza Martínez, and Dr. José Juan González Márquez, from Universidad Autónoma Metropolitana, México. Finally, a roundtable will be offered, gathering personalities from industry and academia, as well as workshops on usage of specialized software packages for energy efficiency, among others.

The CIE 2017, is primed to be helpful, dynamic and exciting for us all. We look forward to meeting you in the beautiful Mexico City.

Dra. Margarita M. González Brambila
Academia Mexicana de Energía
México
President

Dr. Carlos Omar Castillo Araiza
Academia Mexicana de Energía
México
Vice-President

PÁGINA EN BLANCO

Comité Organizador/Organizing Committee

Margarita M. González Brambila.
Universidad Autónoma Metropolitana – Azc
México
Coordinadora General/Conference Chairman

Comité Académico/Academic Committee

Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional
México

José Antonio Colín Luna
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
México.

Rubén Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Camilo Alberto Arancibia Bulnes
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Ahmed Zekkour Zekkour
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Zeferino Damián Noriega
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Julio César García Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Blanca Estela Chávez Sandoval
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Jesús Isidro González Trejo
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México

Rocío Sánchez Pérez
Instituto Politécnico Nacional
México

Carlos Omar Castillo Araiza
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa
México.

Ma. del Carmen Monterrubio Badillo
Instituto Politécnico Nacional
México.

Ma. del Pilar Bremauntz Michavila
Instituto Politécnico Nacional
México

Hugo Joaquín Ávila Paredes
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Homero Jiménez Rabiela
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Isaías Hernández Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Patricio J. Valadés Pelayo
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Héctor Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Roberto Alcántara Ramírez
Universidad Autónoma Metropolitana
México



José Juan Martínez Nates
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Ivett Montelongo Buenavista
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Fernando Javier Guerrero Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Francisco Martín del Campo
Universidad Iberoamericana
México
Abhishek Dutta
KU Leuven
Belgium
Jorge Ramírez Muñoz
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Eliel Carvajal Quiroz
Instituto Politécnico Nacional
México
Israel Tovar M.
Universidad Autónoma Metropolitana
México
José María Ponce Ortega
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México
Juan José González Márquez
Universidad Autónoma Metropolitana
México
José Luis Ramírez Cruz
Universidad Autónoma Metropolitana
México
Gabriel Soto Cortés
Universidad Autónoma Metropolitana
México



Comité Científico/ Scientific Committee

Margarita M. González Brambila
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Carlos Omar Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana
México

José Antonio Colín Luna
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Ma. del Carmen Monterrubio Badillo
Instituto Politécnico Nacional
México

Isaías Hernández Pérez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Rubén Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional
México

Héctor Fernando Puebla Núñez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Ma. del Pilar Bremauntz Michavila
Instituto Politécnico Nacional
México

Homero Jiménez Rabiela
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Rubén Dorantes Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Patricio J. Valadés Pelayo
Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Zeferino Damián Noriega
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Vicente Ayala Ahumada
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Hugo Joaquín Ávila Paredes
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Javier Antezana López
Universidad Tecnológica Nacional
Argentina

Carlos A. Muñoz
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

Víctor Alcántara Alza
Universidad Nacional de Trujillo
Perú

Carlos A. Chicojay Coloma
Universidad de San Carlos
Guatemala

Ignacio Del Valle Granados
Instituto Tecnológico de Costa Rica
Costa Rica

Roberto Alfonso Alcántara Ramírez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Abhishek Dutta
KU Leuven
Belgium

Christopher Scott
Universidad de Arizona
United States of America

Hernando Chagolla Gaona
Tecnológico Nacional Campus Querétaro
México

Humberto González Bravo
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Manuel Domingo Gordon Sánchez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Jaime Jasso López
WEG S.A. de C.V.
México

Felipe López Isunza
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Felipe Antonio Perdomo Hurtado
Imperial College London
Reino Unido

Alper Uzun
Universidad Koç
Turquía

Meng Ni
Universidad Politécnica de Hong Kong
Hong Kong

Ricardo Rafael Ambriz Rojas
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Eliel Carvajal Quiroz
Instituto Politécnico Nacional
México

Carlos Chávez
Universidad Autónoma de la Ciudad de México
México

Juan Carlos Fierro González
Instituto Tecnológico de Celaya
México

José Miguel González Santaló
Instituto de Investigaciones Eléctricas
México

Gretchen T. Lapidus Lavine
Universidad Autónoma Metropolitana
México



José Juan Martínez Nates
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Irving López García
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Ricardo Morales Rodríguez
Universidad de Guanajuato
México

Eduardo Salvador Pérez Cisneros
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Manuel Martínez Fernández
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Oscar Monroy Hermosillo
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Ivett Montelongo Buenavista
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Daniel Romo Rico
Instituto Politécnico Nacional
México

Jorge Ramírez Muñoz
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Benito Serrano Rosales
Universidad Autónoma de Zacatecas
México

Enrique Sansores Cuevas
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Raúl Suárez Parra
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Fernando Toledo Toledo
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Francisco José Torner Morales
Universidad Nacional Autónoma de México
México

Rocío Sánchez Pérez
Instituto Politécnico Nacional
México

Miguel Cruz Irisson
Instituto Politécnico Nacional
México

José Juan González Márquez
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Rafael Maya Yescas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México



José Luis Ramírez Cruz
Universidad Autónoma Metropolitana
México

Camilo Alberto Arancibia Bulnes
Instituto de Energías Renovables
Universidad Nacional Autónoma de México
México

José María Ponce
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
México

PÁGINA EN BLANCO

Índice/Contents

		Pag
	Instituciones Organizadoras/Organizing Institutions	***iii***
	Palabras de Bienvenida/ Chairman´s Welcome	***x***
	Comité Organizador/Organizing Committee	***xiv***
	Comité Científico/Scientific Committee	***xvi***
1/P1	Experiencias y Propuestas para la Aplicación de la Energia Solar Concentrada en el Procesamiento de Materiales y la Enseñanza	**1**
2/P2	Multi-Objective Optimization of an ABE Fermentation System for Butanol Production	**9**
3/P3	Bifurcation Analysis applied to Enhance Biohydrogen Productivity by Clostridium pasteurianum	**14**
4/P5	Increasing the Biodiesel Concentration in a Heterotrophic Culture via a Smooth Super-Twisting Controller	**18**
5/P6	Bicialimentadores para sistemas sustentables	**22**
6/P10	An experimental and kinetic modeling study of biodiesel production via microalgae isolated from seawater	**26**
7/P12	Aprovechamiento de residuos sólidos orgánicos para la obtención de biogás mediante un sistema de biorreactores en fase sólida	**30**
8/P16	Modeling Laboratory Fischer-Tropsch Synthesis Using Cobalt Catalysts	**37**
9/P19	Mars van Krevelen mechanism for the selective partial oxidation of ethane	**48**
10/P20	Development of Kinetic Schemes to Study Predominant Reactions found in Polyethylene Pyrolysis	**55**
11/P21	Development of a model for anaerobic treatment of vinasses with recovery of biogas	**60**
12/P22	Retrasando la Desactivación en los Catalizadores de Pt-Sn durante la Deshidrogenación de Propano	**64**
13/P25	Caracterización en transductores para el monitoreo del ph y temperatura en tiempo real, para medir la calidad del agua	**68**
14/P28	Design of a vertical axis wind turbine with sustainable materials, Part 1: CAD	**73**

Índice/Contents

		Pag
	design and modelling of flow field and stresses.	
15/P29	Producción de etanol a partir de biomasa de la poda de Higuerilla	**79**
16/P31	Energías renovables como fuente de alimentación para la remoción de cromo en aguas residuales.	**82**
17/P35	Avances en el escalamiento de reactores electroquímicos para la producción de bioelectrohídrogeno.	**87**
18/P36	Selección de una cepa microalgal para la obtención de biomasa y producción de biodiesel.	**93**
19/P37	Biodegradación de hidrocarburos mediante una celda de combustible microbiana	**98**
20/P38	Separación de Hidrógeno a partir de una mezcla binaria usando una membrana de Pd-Ag	**101**
21/P39	Uso Integral de Lignocelulosa: Caracterización y Biodegradación de Lignina de Bagazo de Agave	**106**
22/P44	Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico sobre catalizadores Pt/C y Au@Ptx/C.	**110**
23/P450	Evaluación de los Estímulos y Penalizaciones Para la Disminución de Emisiones de CO_2 Utilizando Sistemas de Cogeneración.	**117**
24/P49	Selección de hongos celulolíticos nativos del Valle del Yaqui, para la producción de azúcares fermentables	**122**
25/P51	Determinación de la actividad catalítica de lipasas de Ricinus communis para la producción de biodiésel.	**125**
26/P52	Modelado de un proceso de Desalinización de agua de mar con energía solar concentrada.	**129**
27/P54	Desarrollo de un circuito eléctrico equivalente al comportamiento de un reactor nuclear para estimar el flujo de refrigerante.	**135**
28/P55	Síntesis y caracterización de membranas de Paladio-Plata-Óxido de Grafeno	**141**
29/P59	Biofijación de CO_2 y CO por la Microalga Scenedesmus dimorphus de Emisiones de una Caldera que Utiliza Diésel.	**146**
30/P60	Fabricación de nanopartículas de bismutocarbono.	**150**

Índice/Contents

		Pag
31/P61	Degradación de Residuos Agrícolas del Estado de Sinaloa para la Obtención de Bioetanol 2G.	**156**
32/P62	Aislamiento y Caracterización de Levaduras Productoras de Bioetanol aisladas del Estado de Sinaloa.	**159**
33/P63	Sensibilidad Paramétrica de Concentraciones de Descarga para una Red de Tratamiento de Efluentes.	**162**
34/P64	Ahorro de energía y reducción de contaminación lumínica.	**169**
35/P66	Producción Sustentable de Insumos Energéticos a Partir de Jatropha curcas.	**172**
36/P68	Reducción de redes de intercambio de calor redundantes con optimización de multi-arranque estocástico.	**175**
37/P70	Desarrollo de una Estación de Monitoreo para la Evaluación de Potencial Eólico.	**180**
38/P73	Producción de H2 con un catalizador de Ni-Co/Al2O3	**185**
39/P74	Unstructured kinetic modeling for butanol and ethanol batch production by clostridium acetobutylicum atcc 824 using modificated posgate c medium	**191**
40/P77	Reciclaje de aceite vegetal usado para la producción de biodiésel en el Estado de Zacatecas.	**195**
41/P78	Design of tri-metallic catalysts supported on mesoporous silica SBA-15 for the hydrodesulfurization of fossil fuels.	**200**
42/P80	Production biodiesel using wastewater treatment from Chlorella vulgaris biomass.	**206**
43/P82	Theoretical-experimental analysis of ethanol production from saccraromyces under different conditions.	**210**
44/P83	La volatilidad del precio del petróleo en el mercado energético: impactos y retos	**214**
45/P84	Production bioethanol from immobilized cultures of Saccharomyces cerevisiae	**227**
46/P86	Instalación didáctica como herramienta en la enseñanza del ahorro de energía.	**231**
47/P87	Osciladores con fluctuaciones aleatorias para aplicaciones en el transporte	**235**

Índice/Contents

		Pag
	de energía.	
48/P88	Tratamiento de aguas residuales por oxidación avanzada como tratamiento secundario con fotocatalizadores de pelicula fina.	**239**
49/P89	Optimización de la producción de lípidos en botryococcus braunii y scenedesmus sp mediante nanopartículas de MgO, para su uso en biocombustibles.	**245**
50/P90	Ahorro energético en la producción de productos elastoméricos con y sin reacción química.	**251**
51/P92	Optimización hidráulica de la irrigación de agua en un calentador solar plano.	**257**
52/P93	Importancia del uso de calentadores eléctricos en ausencia de posibilidad de calentamiento solar.	**262**
53/P95	Evaluación de eficiencia y comportamiento transitorio de sistemas de calentamiento con energía solar.	**267**
54/P98	Electro catalizadores de Pt/C-TiO2 para la reacción de reducción de oxígeno.	**271**
55/P99	Estudio de caso: Análisis de riesgo ambiental a una termoeléctrica de ciclo combinado.	**277**
56/P101	Estudio de la factibilidad para la optimización energética y eliminación de contaminantes de corrientes de desecho de procesos industriales.	**282**
58/P106	Producción de bioetanol a partir de biomasa vegetal: Gramíneas.	**290**
59/P113	Reducción de la huella de carbono de una empresa de fabricación de abrasivos revestidos.	**297**
60/P114	Análisis del comportamiento del seguimiento de arreglos de helióstatos.	**302**
61/P115	Estudio experimental de la caracterización térmica de un reactor solar volumétrico poroso de 10 kW.	**308**
62/P115	Rocío pirolítico ultrasónico como técnica para la fabricación de películas conductoras transparentes.	**313**
63/P117	Obtención de biometano a partir del tratamiento de vinazas mezcaleras en reactor anaerobio de lecho fluidizado.	**323**
64/P118	Modelo pseudo-homogéneo para describir el comportamiento electroquímico de un cátodo en una celda de almacenamiento de energía de	**333**

Índice/Contents

		Pag
	ion-litio.	
65/P119	Powdered eggshell waste: adsorbent of inhibitors in hydrolysate of OFMSW.	**340**
66/P121	Análisis del efecto del alcohol en la transesterificación heterogénea de aceite crudo de palma.	**346**
67/P122	Evaluation of heat transfer in a packed bed reactor with low energetic and environmental impact.	**352**
68/P126	Cálculo del mercado regional potencial de consumo de gas natural por sustitución.	**358**
69/P130	Diseño, análisis energético e impacto económico de un sistema de refrigeración para conservar camarón, utilizando energía solar fotovoltaica.	**368**
70/P132	Plan de manejo de residuos en una empresa mueblera en el Municipio de Ocotlán Jalisco	**375**
71/P133	Requerimientos energéticos mínimos para obtener gluconato de zinc mediante secado por aspersión.	**383**
72/P135	Evaluación energética de un sistema de refrigeración híbrido para el almacenamiento de carne utilizando energía solar.	**391**
73/P137	Estudio cinético de la degradación fotosonocatalítica de Rodamina utilizando catalizadores a Base de Tio2 (TiO2 DP-25 y TiO2-ZrO2).	**400**
74/P138	Modelado de un reactor de lecho fijo para la obtención de acroleína a partir de glicerina.	**407**
75/P140	Nitrogen adsorption compounds and dibenzothiophene on mesoporous materials to obtain ultra-low sulfur diesel.	**414**
76/P142	Diseño de un recuperador de energía térmica residual para calderas industriales tipo tubos de humo de 40cc.	**420**
77/P159	Competitividad en el mercado nacional de petrolíferos.	**425**
78/P163	Análisis de la transferencia de calor radiactiva en un reactor solar termoquímico multicanal impregnado con ZnFe2O4.	**429**
79/P170	Síntesis de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos de silicatos de Zinc.	**436**
80/P172	Novedoso método de caracterización de propiedades ópticas de coloides	**440**

Índice/Contents

		Pag
	metálicos por medio de espectroscopía fotoacústica.	
81/P173	La epidemiología energética como coadyuvante de la energía sustentable.	**444**
82/P174	Consideración del nexo agua-energía en la optimización de cadenas de suministro de biorefinerías.	**448**
83/P175	Fermentación en medio sólido para la producción de compuestos de alto valor agregado a partir de subproductos agroindustriales: hidrodinámica y transferencia de calor.	**453**
84/P176	Comparación de dos especies de microalgas oleaginosas para la producción de biodiésel.	**455**
85/P178	Análisis experimental de las propiedades eléctricas de módulos solares base Silicio contrastado con un modelo eléctrico teórico.	**458**
86/P179	El futuro de los biocombustibles en México.	**463**
87/P180	Renewable energy production by heterogeneous photocatalysis using metallurgical wastes as catalyst.	**467**
88/P181	Algoritmo para la ubicación óptima de compensación reactiva en redes de distribución.	**474**
89/P182	Sustentabilidad energética y ambiental en la Ciudad de México.	**480**
90/P183	Evaluation of heat transfer in a packed bed reactor with low energetic and environmental impact.	**486**
91/P184	Determinación de la constante de Metzner y Otto en un tanque agitado con una turbina Rushton.	**492**
92/P185	Eficiencia energética sector mueblero “Grupo Tandamex, S. A. de C. V.”	**497**
93/P186	Diagnóstico de eficiencia energética en una empresa manufacturera de electrodos revestidos.	**501**
94/P188	Estudio CFD del efecto de la configuración geométrica en la disipación de energía en un tanque agitado sin bafles.	**507**

Experiencias y propuestas para la aplicación de la energia solar concentrada en el procesamiento de materiales y la enseñanza.

A, Barba P., O. Alvarez B., A. Rojas M.. R. Valdez. N.
Posgrado de Ingeniería. Facultad de Ingeniería. UNAM
Ciudad de México. México
arbapin5@gmail.com, omaralb@ier.unam.mx,
rmarmando@gmail.com, raulgvaldez@yahoo.com

A. Vazquez V., G. P. Rodríguez D.
CENIM, CSIC y U. Castilla La Mancha, España
Madrid, España y Ciudad Real, España
alfonsojvvv@gmail.com, gloria.rodriguez@uclm.es

***Resumen*— En este trabajo se relatan diversas experiencias producto de diferentes trabajos de investigación y de otras actividades en el campo de la enseñanza, provenientes ambas opciones de la aplicación de la energía solar concentrada (ESC). Las experiencias que se describen están asociadas a procesos de temple usando ESC para el calentamiento, procesos de generación de capas mediante la fusión de polvos empleando ESC (cladding), la síntesis autopropagada aplicando ESC para la obtención de intermetálicos, la formación de capas de nitruro de titanio en una atmósfera de Nitrógeno, la nitruración de aceros y fundiciones, la sinterización de metales y cerámicos, algunos procesos de reducción de óxidos y de soldadura. Se presentan también experiencias relacionadas con procesos de tipo duplex como el temple por inducción y las tenidas en la simulación de procesos de concentración solar y resultados provenientes del estudio de la aplicación de materiales como los aceros inoxidables austeníticos para sistemas de concentración solar de torre central. Se realiza al término de la anterior descripción, una evaluación de todas estas posibilidades y se emiten propuestas sobre las que parecen más prometedoras y viables en estos momentos.**

Asimismo, se describen algunas experiencias ligadas a la aplicación de la ESC en procesos de enseñanza-aprendizaje en carreras del campo de las Ingenierías en asignaturas como Ingeniería de Superficies, la construcción de prototipos para ello y la generación de una práctica de laboratorio al respecto.

Consideramos que la energía solar concentrada tiene un futuro muy prometedor como un recurso importante para ser empleado en diversos procesos industriales acordes a las necesidades de un mejor medioambiente, como una vía relevante para reducir los consumos y costos de energía y como una herramienta que debe formar parte de planes y programas de estudio de las carreras del presente y el futuro.

Keywords— Palabras Clave: ***Energía Solar Concentrada, Procesamiento de Materiales, Educación en Ingeniería.***

INTRODUCCIÓN

Ante la situación energética a nivel nacional e internacional y la conveniencia del mayor empleo y aprovechamiento de fuentes de energía renovables, se vuelve prioritario el promover aplicaciones adicionales y alternativas para su mayor utilización. Un tipo de energía especialmente relevante, para países como España y México, por el elevado potencial que ambas poseen, es la energía solar.

La radiación solar, como señala Vázquez en [1] "es una forma de energía aprovechable como energía térmica, que ha sido utilizada, desde tiempos remotos, para secar frutas, verduras, obtener sal del mar, etc".

Es importante es tener claro un concepto: la energía no tiene memoria sobre su origen aunque desde un punto de vista medioambiental sí tiene trascendencia que su origen sea una fuente renovable o que proceda de combustibles fósiles. Desde el punto de vista de su uso es clave la magnitud de energía de que se dispone y la temperatura de su fuente sea ésta radiante, procedente de un fluido que calienta por convección o del sólido desde el que se transmite por conducción. De entre el grupo de energías renovables la energía solar ha tenido en el último medio siglo un incremento de uso muy elevado sobre todo en aplicaciones de media, alta y muy alta temperatura y no sólo las clásicas aplicaciones de baja temperatura para obtención de sales por evaporación de agua o para el secado de diversos productos.

La concentración de la energía solar se puede hacer por dos medios clásicos: por refracción o por reflexión. La clásica concentración mediante lupas ha dejado paso a la concentración con lentes de Fresnel de material polimérico de variadas dimensiones desde tamaños reducidos 400 x 400 mm, hasta 1.110 mm de diámetro y 1.300 mm de distancia focal[1] o de 1100 x 110 mm[2] con las que es fácil superar los 1300 ºK.

Otro medio de concentración es mediante espejos concentradores de los cuales existen muchos y muy diversos diseños desde los concentradores de espejos de los cuales el

[1] https://spanish.alibaba.com/product-detail/large-dimension-fresnel-lens-fresnel-lens-for-sale-1749536030.html
[2] https://spanish.alibaba.com/product-detail-img/1100x1100mm-gran-lente-de-fresnel-1995525982.html

más adecuado para actividades docentes es el de paraboloides de concentración. Son clásicos los antiguos paraboloides utilizados durante la segunda Guerra Mundial de 1 a 1,5 m de diámetro con los que se pueden obtener temperaturas en la zona focal del orden de 2.500 ºK.

La ventaja de estos concentradores es que la elevada temperatura que se puede obtener en su mancha focal permite reducir a tiempos muy breves la transformación total de muchos procesos químicos y metalúrgicos. Sus dimensiones pueden ser del tamaño de una antena parabólica con las que se consiguen niveles de temperatura equivalentes. En aplicaciones para motores Stirling son habituales paraboloides de hasta 5 a 9 metros de diámetro

Los llamados Lentes de Fresnel se encuentran montados sobre un seguidor solar con una orientación polar y con ellos se pueden alcanzar temperaturas del orden de hasta 2000°C, con densidades de potencia del orden de 2500 kW/m^2 [2]. En la Fig. 1. se ilustra un ejemplo de este tipo de concentradores solares. Con lentes de Fresnel de 80 cm de diámetro se han podido llevar a cabo diversos ensayos que permiten acreditar la potencialidad industrial de la energía solar concentrada.



Fig. 1. Concentrador solar que emplea un lente de Fresnel [2]

Un sector que desde hace algunos años ha empezado a recibir mayor atención y a presentar interesantes desarrollos, es el del uso de energía solar concentrada (ESC), para el calentamiento y procesamiento de materiales y diferentes revisiones bibliográficas al respecto, se pueden encontrar en [1][2][3].

Así, se pueden mencionar inicialmente los trabajos en los que se consiguieron temples superficiales (Fig. 2) de diversos aceros al carbono y para herramienta [4], con muy buenos resultados.



Figura 2.- Evidencia de la zona templada de un acero al carbono luego de haber sido calentado mediante ESC y templado en agua [4]

Por otro lado, una segunda opción que se ha conseguido es la de generar recubrimientos resistentes a la corrosión a través de la fusión, mediante ESC, de polvos, por ejemplo, de aceros inoxidables austeníticos, colocados sobre sustratos de aceros al carbono (Fig. 3), lo que se conoce como cladding [5].

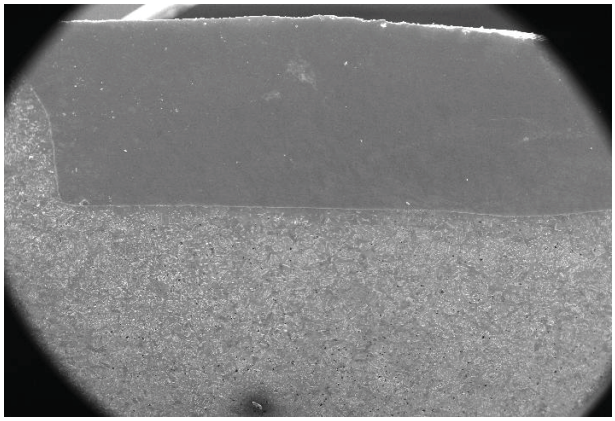


Fig. 3. Cladding de açero inoxidable sobre acero al carbono obtenido mediante ESC [5]

Empleando ESC también ha sido posible contribuir a la activación y cinética de diversas reacciones químicas en superficies de materiales, lo que ha permitido, por mencionar un caso, obtener revestimientos de nitruro de titanio (TiN), usando un lente de Fresnel, sobre una aleación Ti6Al4V (Fig. 4)[6] o bien, producir un revestimiento de compuestos intermetálicos NiAl, a través de una reacción de síntesis autopropagada de alta temperatura, empleando ESC [7]. Este tipo de revestimientos son de especial interés para su uso a elevadas temperaturas (Fig. 5).

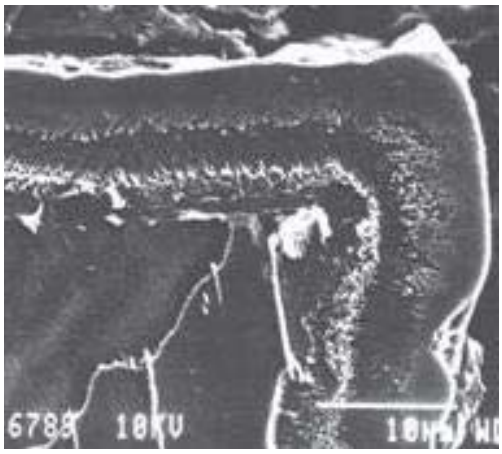


Fig. 4. Corte metalográfico de TiN obtenido mediante ESC [6]

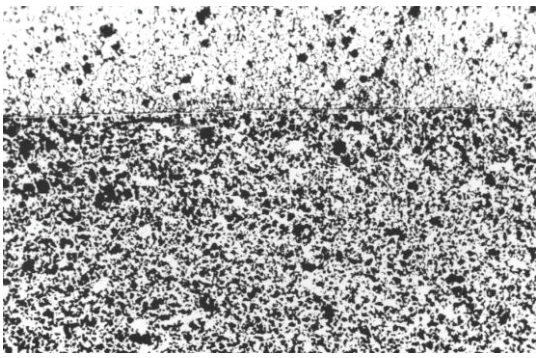


Fig. 5. Recubrimiento de NiAl obtenido empleando ESC [7]

Otras muestras del uso de ESC lo constituyen la nitruración gaseosa de una aleación Ti6Al4V [8] y la nitruración de una fundición nodular, empleando sales de nitratos fundidas, conseguida esta última, en tiempos notablemente más cortos que los utilizados en procesos industriales [2] (Fig. 6).

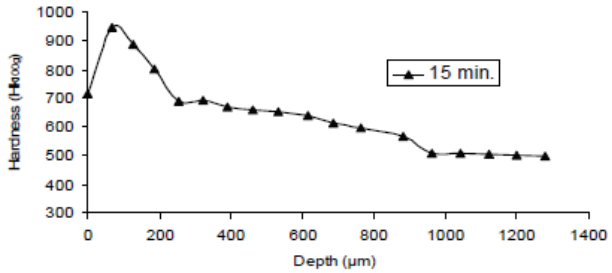


Fig. 6. Relación dureza vs profundidad de una fundición nodular nitrurada en nitratos fundidos empleando ESC [2]. Nótese la reducción del tiempo de proceso respecto a los procesos convencionales que requieren de más de 10 horas

Ligados también con el ámbito de los métodos de unión, relacionados con la superficie, se pueden destacar los trabajos exitosos en los que se han conseguido soldaduras, empleando ESC, de diversos materiales [9], [10] (Fig. 7).

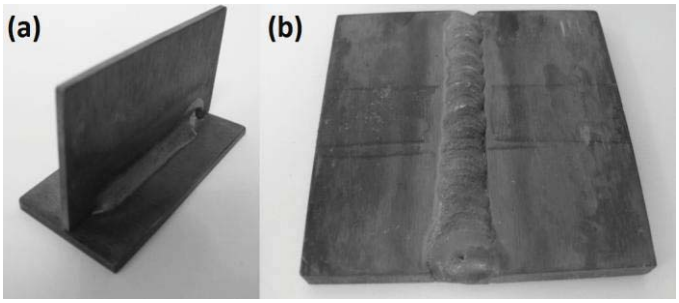


Fig. 7. Soldadura de acero (a) y soldadura de una aleación de titanio (b) usando ESC [9], [10]

En los ámbitos de otras técnicas de procesamiento de materiales conviene señalar trabajos dirigidos a evaluar y corroborar las posibilidades de fundir aluminio (y otros materiales) o de extruir también aluminio, empleando ESC [11]. Asimismo, son de destacarse también los trabajos experimentales que permitieron obtener un acero para herramienta AISI M2 reforzado con partículas de carburo de vanadio (VC), usando tecnologías de sinterizado mediante ESC [12] (Fig. 8).

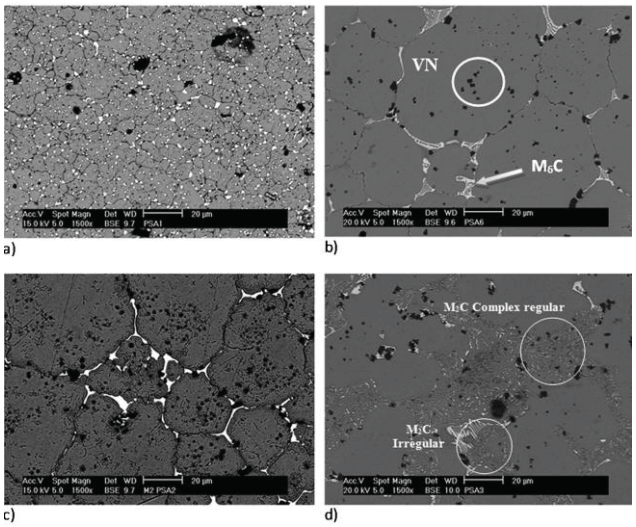


Fig. 8. Imagen de microscopía electrónica de barrido de acero AISI M2 reforzado con VC, sinterizado usando ESC [12]

También recientemente se han generado diferentes trabajos relacionados con la reducción de óxidos, por ejemplo la reducción de óxidos de hierro (Fig. 9) y, por otro lado, la oxidación de metales de alto punto de fusión tales como el tungsteno.

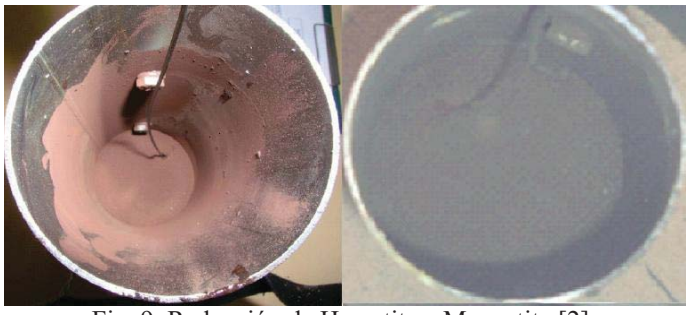


Fig. 9. Reducción de Hematita a Magnetita [2]

Un aspecto más en este ejercicio de revisión de las posibilidades de aplicaciones de la ESC, es el que se presenta en los trabajos que han realizado Rojas-Morin, Barba-Pingarrón y Alvarez-Brito [13],[14],[15],[16],[17],[18] a través de los cuales se han realizado evaluaciones, usando técnicas de modelado y simulación y corroborando con trabajos experimentales, con el objetivo de comprender, en mayor medida, los procesos de fatiga térmica que pueden experimentar aleaciones de base níquel y aceros inoxidables en sistemas de torre central y, a partir de ello, seleccionar materiales alternativos o proponer estrategias para su mejor respuesta a estas condiciones y estudios orientados a determinar la evolución de las temperaturas y de los esfuerzos térmicos que se pueden producir cuando se calientan diversos materiales mediante ESC.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS HÍBRIDOS MEDIANTE INDUCCIÓN Y ESC

El trabajo reciente de Rojas-Morín et al., [16] está orientado a generar sistemas híbridos, por ejemplo, en el caso de procesos de calentamiento por inducción (como en el temple de un acero, por mencionar un caso). El planteamiento es el uso de calentamiento por inducción sumado a calentamiento por ESC. En la Fig. 10 se puede observar un detalle del sistema construido con un lente de Fresnel y una bobina de calentamiento por inducción. En las primeras experiencias se ha logrado reducir el consumo de energía y reducir los tiempos de proceso y actualmente se planea trabajar en otros rangos de temperatura y seguir evaluando el potencial del sistema.



Fig. 10. Imagen de un sistema híbrido calentamiento por induccion-calentamiento mediante ESC para el procesamiento de materiales. Facultad de Ingeniería UNAM [16]

ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE ACERO INOXIDABLE AISI 316 SOMETIDO A ESC Y SU EVALUACIÓN CUALITATIVA POSTERIOR

Otra área de desarrollo reciente es el empleo de una simulación previa realizada para conocer los parámetros experimentales de la exposición de probetas de acero inoxidable austenítico AISI 316 al flujo radiativo concentrado.

En el trabajo de Alvarez-Brito [18] realizado en los meses de Octubre y Noviembre de 2015, se llevó a cabo una exposición de probetas de acero inoxidable AISI 316 de geometría semejante (i.e. radios interno y externo) al flujo radiativo concentrado solar en el horno solar de alto flujo radiativo de la UNAM, en Temixco, Morelos, México. El material fue elegido debido a que se encuentra entre los de más bajo costo y que son empleables para la aplicación de ductos en receptores con transporte de fluido de almacenamiento térmico.

Previamente a la experimentación, se realizó una simulación numérica de los campos radiativo y de esfuerzo térmico empleando el software *COMSOL MULTIPHYSICS*®, a fin de determinar los parámetros para la posterior experimentación. El modelo partió del trazo de rayos realizado con el software SolTrace de NREL para obtener el información del flujo radiativo concentrado; la figura 11 muestra un ejemplo de la interpretación del flujo de ESC, y que resulta ser muy semejante, posteriormente, al campo de esfuerzos térmicos.

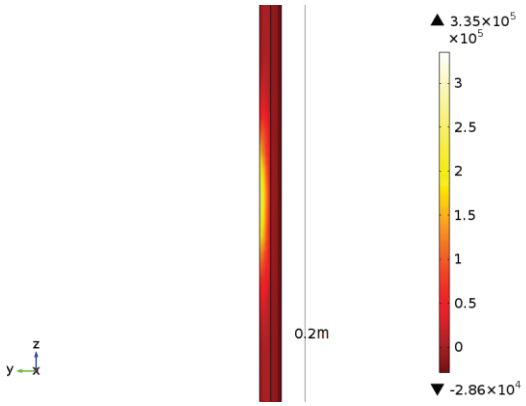


Fig. 11. Flujo radiativo sobre probeta cilíndrica a 50 mm detrás del punto focal en el HoSIER [18]

Cuatro probetas denominadas A, B, C y D fueron expuestas a 91, 89, 38, y 67 ciclos térmicos respectivamente, para lograr temperaturas en la superficie cilíndrica externa apenas mayores a 585 °C y temperaturas de ciclo inferiores de 285 °C. La Fig. 12 muestra una de las probetas durante su exposición.

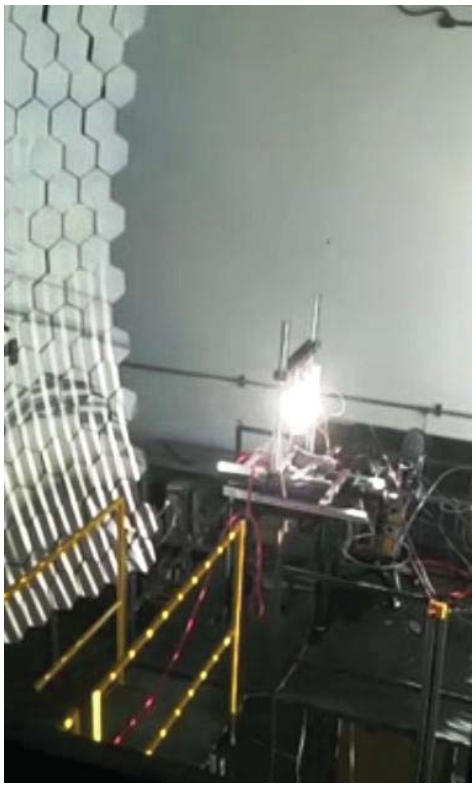


Fig. 12. Exposición de probeta de acero inoxidable a la ESC en el interior del HoSIER [18]

Para determinar cualitativamente los efectos de estos experimentos que emplean ESC, se realizaron observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB). La Fig. 13 muestra la MEB realizada en una probeta sin exposición al ciclado de ESC en el HoSIER, en tanto que las Figs. 14 y 15 muestran las diferencias generadas como efecto de aplicación de los ciclos con ESC.

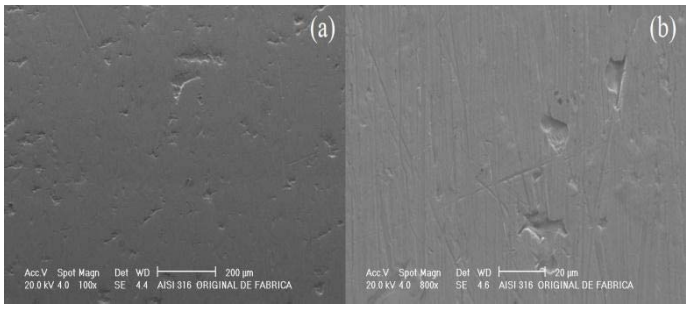


Fig. 13. Imágenes de MEB para la probeta de AISI 316 sin tratamiento térmico [18]

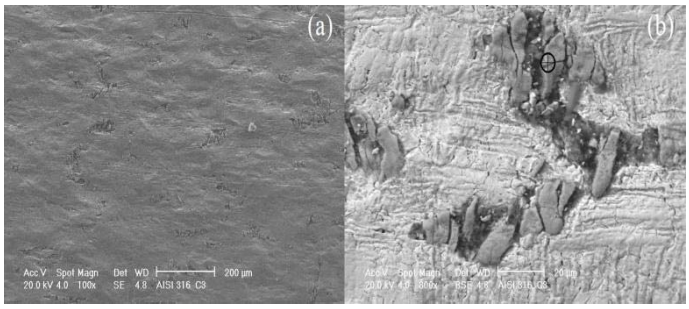


Fig. 14. Imágenes de MEB para la probeta C de AISI 316 [18]

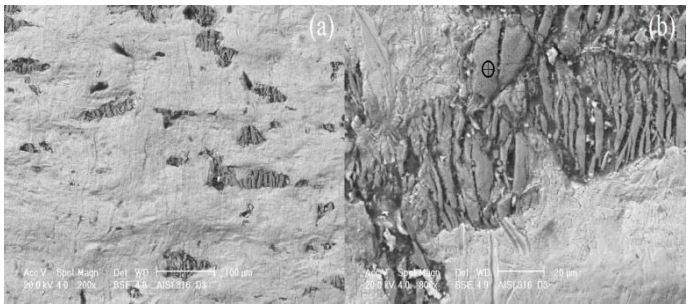


Fig. 15. Imágenes de MEB para la probeta D de AISI 316 [18]

Posteriormente, las cuatro probetas fueron sometidas a difracción de Rayos X (DRX) para detectar las fases presentes. Los resultados se presentan en la Fig. 16. Con base en dicho estudio, se encontró que se encuentra una nueva fase que puede tratarse de cromoferrita o de hierro delta en la matriz del material, según las semejanzas con el material expuesto por Sokolov et al., [19]; en tanto que se ha comprobado el desarrollo de la fase de ferrita delta. Es reconocido por Saeidi et al., [20] que no aparece esta fase en tales temperaturas de ensayo con un calentamiento habitual usando otros medios de calentamiento; de modo que se puede concluir un efecto activador de la ESC. Ante todo, es claro que las características originales del material han cambiado, lo que puede hacer más susceptible al acero a corrosión, e incluso dar lugar a posteriores tratamientos térmicos. Están por desarrollarse trabajos metalográficos para validar la aparición de una u otra fase.

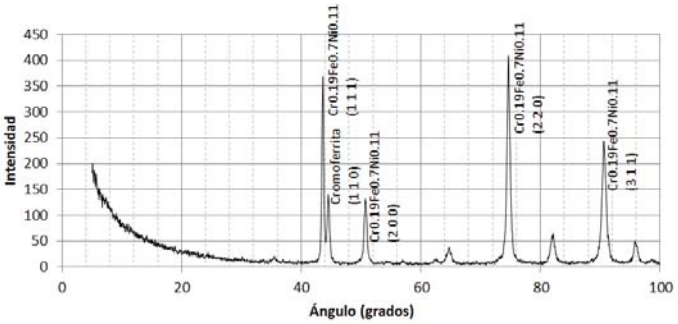


Fig. 16. Difractograma de la probeta D de AISI 316 [18]

OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS ASISTIDOS CON ESC

Otro trabajo en desarrollo es el de la generación de recubrimientos NiAl mediante ESC y el uso de polvos de níquel y de aluminio, de especial interés para su posible uso a elevadas temperaturas. En una primera etapa se han llevado a cabo simulaciones del proceso y una muestra de ello se puede observar en la Fig. 17.

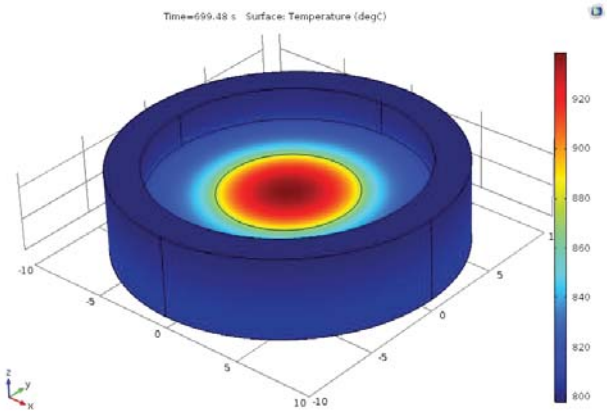


Fig. 17. Simulación de la pieza de acero con polvos de NiAl, realizada para el estado transitorio y en 3 dimensiones

APLICACIONES EN LA ENSEÑANZA

A partir del hecho de que, en muchas de nuestras universidades, como lo señala Vázquez en [1] "esta serie de realidades sobre las aplicaciones de la ESC, son, en gran medida, desconocidas y bastante ajenas a la formación universitaria en ingeniería" y que consideramos que los estudiantes, profesionales de mañana, deben conocer el gran potencial de aplicaciones de la ESC, se ha generado un proyecto de colaboración entre el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), del Consejo Superior de Investigaciones (CSIC) de Madrid, España, la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la Universidad de Castilla la Mancha (ETSII-UCLM) también de España y el Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA), de la Facultad de Ingeniería de la UNAM; orientado a incluir el empleo de este tipo de energía en las actividades de enseñanza de temas de asignaturas del área de Materiales y Manufactura y de Ingeniería de Superficies.

Para ello, una etapa inicial se ha orientado a construir prototipos de equipos que permitan concentrar energía solar, que posibiliten su empleo a nivel laboratorio, para realizar las prácticas correspondientes. El diseño y construcción de estos equipos se ha complementado utilizando técnicas de simulación para conseguir adecuados diseños y mejores resultados de concentración solar. Una muestra de ello se puede ver en la Fig. 18, que presenta resultados de la simulación del concentrador parabólico mostrado en la Fig. 19.

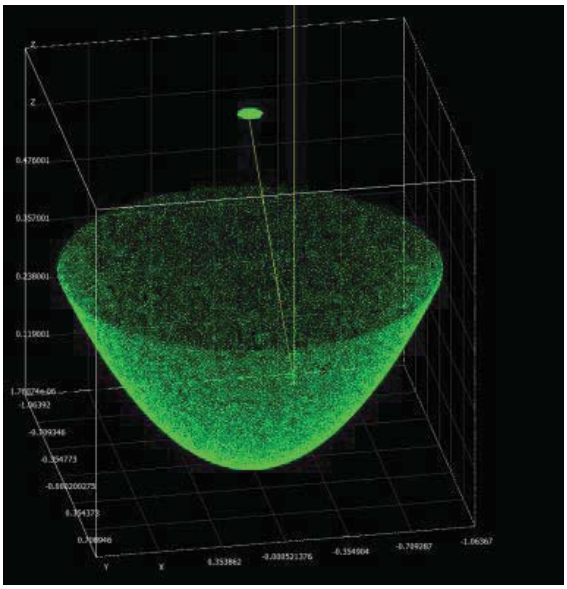


Fig. 18. Ejemplo de resultados del modelado y simulación del concentrador solar mostrado en la Fig. 19



Fig. 19. Concentrador parabólico construido en la Facultad de Ingeniería de la UNAM con su correspondiente sistema de seguimiento solar

Asimismo, se ha construido un primer prototipo de concentrador solar del tipo Lente de Fresnel (Fig. 20) , con el que se han realizado experiencias preliminares que han arrojado la obtención de temperaturas del orden de 420-450°C (Fig. 21) y se ha logrado fundir, entre otros materiales, polvo de zinc comercialmente puro.



Fig. 20. Prototipo de Concentrador Solar tipo Lente de Fresnel construido en la Facultad de Ingeniería UNAM para uso didáctico



Fig. 21. Fusión de polvo de zinc comercialmente puro, mediante ESC usando el prototipo de concentrador solar tipo Lente de Fresnel, mostrado en la Fig. 20

En una segunda etapa se procederá a mejorar e instrumentar el prototipo y a construir una serie de 4 a 5 concentradores más, utilizando lentes de Fresnel provenientes de equipos audiovisuales, en desuso actualmente. La propuesta inicial para dicha instrumentación estará constituida de un seguidor del movimiento solar y de un sistema que permita desplazar horizontalmente las probetas con el fin de poder calentar las muestras de manera más integral.

Los materiales tratados en el laboratorio, serán caracterizados por los estudiantes, mediante técnicas de preparación metalográfica para su observación en microscopio metalográfico y mediciones de microdureza en diversos sectores de las muestras tratadas y, de ser posible, utilizando microscopía electrónica de barrido.

En una etapa posterior, se tiene planeado incorporar a las sesiones de laboratorio o actividades prácticas, la realización de un proceso de nitruración de un material ferroso mediante la fusión de sales de nitratos.

Conclusiones

Las experiencias que se han tenido en la aplicación de ESC para el procesamiento de materiales permiten vislumbrar con optimismo sus perspectivas en el futuro y la necesidad de establecer como parte integral de los programas de estudios de licenciatura las tecnologías de aprovechamiento de ESC y la disponibilidad del recurso de irradiación solar, dadas las importantes ventajas que ofrece en cuanto a recursos económicos y beneficios en campos como la manufactura.

A partir de las experiencias descritas planteamos los siguientes comentarios y conclusiones:

1) Un posible inconveniente es la no continuidad en la disposición del recurso energético lo que para diversas aplicaciones es un punto de consideración para los desarrollos tecnológicos al que, sin embargo, se pueden plantear propuestas alternativas como los sistemas hibridos.

2) Un segundo aspecto es la limitante del tamaño de las piezas a tratar. En este caso, se considera que será necesario ir desarrollando sistemas que permitan movimiento de las muestras a tratar con lo cual, en alguna medida, se podrá ir subsanando esa aparente deficiencia.

3) En una etapa inicial se considera que las aportaciones y consideraciones valiosas que puede suministrar el uso de la energía solar concentrada son:

a) La posibilidad de producir muy importantes ahorros de energía al actuar en sistemas híbridos para el calentamiento en muy variados procesos industriales

b) La posibilidad de disminuir los tiempos de procesamiento de una manera relevante, en diversos procesos, como se ha corroborado en casos como la nitruración de aceros o la reducción de óxidos. Este campo, a su vez, constituye un enorme reto como campo de investigación en el futuro inmediato.

c) Las afectaciones que plantea el uso de ESC en los materiales es tambien una limitante para la parte de recepción de energía en los sistemas, dada la capacidad foto.activadora del espectro solar.

Referencias

[1] A.J. Vázquez-Vaamonde, "La energía solar térmica directa: una opción ignorada por la industria". Texto publicado en la página web www.energia2012.es. (2012). p. 1-12

[2] G. Herranz and G. P. Rodríguez. " Uses of Concentrated Solar Energy in Materials Science" Solar Energy, Book edited by: Radu D. Rugescu, ISBN 978-953-307-052-0, pp. 432, February 2010, INTECH, Croatia.

[3] W.T. Xie, Y.J. Dai, R.Z.Wang and K. Sumathy. "Concentrated solar energy applica-tions using Fresnel lenses: A review". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(6), pp. 2588-2606. 2011.

[4] I. Cañadas; D. Martínez; J. Rodríguez; B. J. Fernández y A. J. Vázquez, "Tratamiento térmico de aceros al carbono y de herramienta en un lecho

fluido calentado por Energía solar Concentrada" TRATERMAT, Actas del congreso, Valencia, España. 2008.

[5] A. Ferriere; C. Sánchez Bautista,; G. P. Rodríguez and A. J. Vázquez, "Corrosion Resistance of Stainless Steel Coatings elaborated by solar cladding process". Solar Energy, 80 (10), pp. 1 338-1 343. 2006.

[6] J. Sánchez Olías, I. García and A.J. Vázquez, "Síntesis of TiN with solar Energy concentrated by Fresnel lens". Mat. Letters, (38), pp. 379-385. 1999.

[7] C. Sánchez Bautista; A. Ferriere; G. P. Rodríguez; M. López-Almodóvar; A. Barba; C. Sierra; A. J. Vázquez, "NiAl intermetallic coatings elaborated by a solar assisted SHS process". Intermetallics, 14, pp. 1 270-1 275. 2006.

[8] G. P. Rodríguez, G. Herranz, A. Romero. "Solar gas nitriding of Ti6Al4V alloy". Applied Surface Science 283, pp. 445-452. 2013.

[9] A. Romero; I. García; V. López; M. A. Arenas and A. J. Vázquez. "Welding of Metallic Materials with CSE". Actas Euromat, Montpellier, Francia. 2008.

[10] A. Romero, I. García, M.A. Arenas, V. López, and A. Vázquez, "High melting point metals welding by concentrated solar energy". Solar Energy, 95, pp. 131–143. 2013.

[11] A. Rojas-Morín, O. Alvarez-Brito, A. Barba-Pingarrón, "Heating for the Extrusion of Profiles Using Concentrated Solar Energy". Proceedings of Solar Paces 2011. Granada, España. pp. 178. 2011.

[12] G. Herranz , A. Romero , V. de Castro , G.P. Rodríguez, "Processing of AISI M2 high speed steel reinforced with vanadium carbide by solar sintering" Materials and Design 54, pp. 934-946. 2014.

[13] A. Rojas-Morín, A. Barba-Pingarrón, J. Fernández-Reche, "Esfuerzos Térmicos en Materiales Generados con Energía Solar Con-centrada". Memorias del XV Congreso Internacional Anual de la Sociedad Mexicana de Ingeniería Mecánica. p.670-673. 2009.

[14] A. Rojas-Morín and J. Fernández-Reche, "Estimate of thermal fatigue lifetime for the INCONEL 625lCF plate while exposed to concentrated solar radiation". Revista de Metalurgia 47 (2), pp. 112-125, Marzo-Abril 2011.

[15] A. Rojas-Morín, O. Álvarez-Brito and A. Barba-Pingarrón, "Concentrated solar radiation for Al smelting" Proceedings of Solar Paces. 2010, Perpignan, Francia. p. 219. 2010.

[16] A. Rojas-Morín, Y. Flores-Salgado, A. Barba-Pingarrón, R. Valdez-Navarro, F. Méndez, O. Alvarez, M. Salgado-Baltazar, "Thermal Analysis for the Solar Concentrating Energy and Induction Heating for Metals". Proceedings of the 2013 COMSOL Conference Rotterdam

[17] A. Barba-Pingarrón, M.A. Hernández-Gallegos, J. Roviroza-López, R. Valdez-Navarro, M. Trujillo-Barragán, A. Rojas-Morín, J. Cervantes-Cabello, E. Garduño, "Génesis y elaboración de un Cuaderno de Prácticas de Ingeniería de Superficies para su empleo en carreras de Ingeniería". Memorias del XXX Congreso Latinoamericano de Química. Cancún, México. p. 6-9. 2012.

[18] O. Alvarez-Brito. "Estudio experimental de las propiedades de materiales, sometidos a alta concentración solar, en receptores solares de torre central". Tesis Doctoral (en desarrollo). Posgrado de Ingeniería. UNAM. México.

[19] S. Sokolov, E. Ortel, J. Radnik, R. Kraehnert, "Influence of steel composition and pre-treatment conditions on morphology and microstructure of TiO_2 mesoporous layers produced by dip coating on steel substrates". Thin Solid Films. 518. pp. 27–35. November 2009.

[20] K. Saeidi, X. Gao, F. Lofaj, L. Kvetková, Z.J. Shen, "Transformation of austenite to duplex austenite-ferrite assembly in annealed stainless steel 316L consolidated by laser melting". Journal of Alloys and Compounds. 633. pp. 463-469. February 2015

Multi-Objective optimization of an ABE fermentation system for butanol production

Hugo Iván Velázquez-Sánchez, Juan Carlos Figueroa-Estrada, Ricardo Aguilar-López*
Biotechnology and Bioengineering Department
CINVESTAV-IPN
Mexico City, Mexico
*raguilar@cinvestav.mx

Hector Fernando Puebla-Nuñez
Energy Department
UAM Azcapotzalco
Mexico City, Mexico

Abstract— **ABE fermentation is a biotechnological process that can be exploited for the generation of butanol as biofuel, however it does need to overcome its low volumetric productivity and final product concentration before it can compete commercially with fossil fuels.**

In this work, a previously reported unstructured kinetic model of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824, validated with experimental data under different culture conditions, was used to determine the optimal process conditions from an ABE fermentation system for biofuel production that could maximize simultaneously two conflicting objectives: volumetric productivity and final concentration of butanol considering both Fed-Batch and single-stage CSTR operation regimes of either a free or immobilized cell reactor, by constructing the Pareto Fronts and optimal trajectories for the inlet solution feeding rate and concentration using a Sequential Quadratic Programming methodology.

The obtained results suggest that the maximum concentration and productivity of butanol are achieved in a semi-continuous system operating with immobilized cells, obtaining values of 18.98 g L^{-1} and 0.3375 g L^{-1} h^{-1}, respectively, representing an increase of 30.4247 % and 122.23 % compared to the most recent industrial process reported to date.

Keywords— Biofuels; butanol; Clostridium; process intensification.

I. INTRODUCTION

Acetone, butanol and ethanol (ABE) fermentation by *Clostridium acetobutylicum* is one of the oldest known industrial fermentations. It was ranked second only to ethanol fermentation by yeast in its scale of production, and is one of the largest biotechnological processes ever known. Butanol is an important industrial solvent and potentially a better fuel extender than ethanol [1]. In a typical ABE fermentation using glucose as carbon source, butyric, lactic and acetic acids by *C. acetobutylicum*, in the culture medium the pH drops and undergoes a metabolic shift, and butanol, acetone and ethanol are formed [2]. ABE fermentation is severely limited by product inhibition as even butanol concentrations over one percent can significantly impact cell growth and consequently the fermentation process.

Optimizing the ABE fermentation process has long been a goal of the industry. The currently developed pilot processes include cell recycling and cell immobilization reactors in order to increase cell density, productivity, and using *in situ* extractive fermentations to minimize product inhibition. However, despite the above mentioned efforts, the best results ever obtained for ABE fermentations, to date, are still less than two percent in butanol concentration, 4.46 g L^{-1} h^{-1} productivity, and a solvent yield of less than 25 % from glucose, and therefore had proven that they aren't efficient enough in relation to the time and effort required for their implementation [2].

To overcome such obstacles, the use of mathematical programming and optimization techniques can be a great asset to find the ideal operational conditions where the biological systems can achieve its best performance. In the case of ABE fermentation, typically the conditions that lead to a high butanol concentration make the culture unable to keep a high productivity profile. In this regard multi-objective optimization techniques have the advantage of providing the set of non-dominated solutions for such conflictive behavior in the form of Pareto fronts, which can be used to determine the best conditions to satisfy both objectives [3].

Therefore in this work a previously reported kinetic model is used alongside the SQP algorithm to calculate the Pareto front of an ABE fermentation system operating with both free and immobilized cells under fed-batch and continuous regime, the goal of this analysis is to propose a novel operating regime that could lead to a decrease of the downstream cost of the process by maximizing the performance of the fermentation.

II. METHODOLOGY

A. *Kinetic modelling*

A novel phenomenological Non-Structured kinetic model was developed to describe the kinetic behavior of ABE production in batch reactor. The mathematical model is based on classical mass balance approach and it was considered as a benchmark production plant by extending it to simulate both continuous and semi-continuous operation, as follows:

$$\mu_X = \eta_1 \left(\mu_{maxX} * \left(\frac{Sg}{kSg + Sg} \right) * \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{But}{kBut} \right)} \right) * \left(1 - \left(\frac{Sg}{ksi} \right) \right) \right) \quad (1)$$

$$\frac{dSg}{dt} = \frac{F}{V}(Sg_a - Sg) - \left(\frac{\mu_X \cdot X}{Y_{\frac{X}{Sg}}}\right) \quad (2)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\alpha\frac{F}{V}X + (\mu_X - k_{Spo}) * X \quad (3)$$

$$\frac{dBut}{dt} = -\frac{F}{V}(But) + r_{But} * X \quad (4)$$

$$\frac{dSb}{dt} = \frac{F}{V}(Sb_a - Sb) + r_{Sb} * X \quad (5)$$

$$\frac{dAct}{dt} = -\frac{F}{V}(Act) + r_{Act} * X \quad (6)$$

$$\frac{dAce}{dt} = -\frac{F}{V}(Ace) + r_{Ace} * X \quad (7)$$

$$\frac{dEt}{dt} = -\frac{F}{V}(Et) + r_{Et} * X \quad (8)$$

The kinetic model is composed of a pseudo-homogeneous growth rate (1), individual reaction rates for each modelled variable (not shown) and a set of seven differential equations (2-8) describing the corresponding mass balances for Glucose (*Sg*), Biomass (*X*), Butanol (*But*), Butyrate (*Sb*), Acetate (*Act*), Acetone (*Ace*) and Ethanol (*Et*) respectively. *F* stands for the volumetric flow of the feeding solution, *V* stands for the volume of culture medium within the reactor and Sg_a and Sb_a are the glucose and butyrate concentrations within the feeding solution. In the case of the characterization of the system operating with immobilized cells, a pseudo-homogeneous approach was considered to characterize the effect that diffusion limitations have on the system based on the application of the so-called efficiency factor (η) and also by the addition of a non-ideal flux modifier called α, which represents the mass fraction of biomass leaving the reactor due the input-output mass flow under continuous regime. This last parameter value can range from 0 to 1, where α = 0 represents packed-bed flow dynamics and α =1 represents the ideal case of the "perfect mixing" continuous reactor.

B. *Numerical simulation*

All the numerical simulations were made into a PC equipped with an Intel® Xeon© E5460 processor and 8 GB of RAM into the MATLAB® 2016a software, using the ODESolver library's command ode15s to solve the system's set of differential equations by considering the following operational regimes: single stage CSTR and fed-batch with constant feeding rate. The theoretical performance of the system was evaluated by considering butanol concentration and productivity at equilibrium state in fed-batch culture and stationary state in the CSTR one.

In addition, to characterize the dynamic behavior of the systems operating under continuous regime, bifurcation diagrams were elaborated considering the dilution rate (*D* = *F/V*), glucose concentration in the feed stream (Sg_a) and concentration of butyrate in the feed stream (Sb_a) using the MATCONT version 5p0 program, which runs within the framework of MATLAB® 2016a.

C. *Multi-objective optimization*

To obtain the culture conditions that would maximize both the concentration (O_1) and productivity (O_2) of butanol in the evaluated operating regimes, a multi-objective optimization strategy was applied considering the Sequential Quadratic Programming algorithm using the software ACADOToolkit version 1.2 [3], which is executed within the framework of Visual® C++ 2013, which was used to determine the Pareto fronts of the fed-batch and continuous regimes considering the inlet flux (*F*), concentration of glucose in the feed stream (Sg_a) and concentration of butyrate in the feed stream (Sb_a) as process variables to be determined.

III. Results and Discussion

A. *Parametric identification*

Table I summarizes the values obtained by the parametric identification of the selected model over experimental data reported by Yen and Li [4]. The validation of the model was made by simulation considering the following initial conditions: X_0 = 0.2 g L^{-1}, Sg_0 = 60 g L^{-1}, But_0 = 0.01 g L^{-1}, Sb_0 = 0.01 g L^{-1}, Ace_0 = 0.01 g L^{-1}, Act_0 = 0.01 g L^{-1} and Et_0 = 0.01 g L^{-1}, where the mathematical model represents the behavior of the analyzed variables with a linear correlation index r^2 = 0.9952 and r^2 = 0.9710 over experimental data for free and immobilized cells respectively. It should be noted that the parameters η_i and α only take the value reported when using the structure to model the system using immobilized cells, both in batch and continuous regime, otherwise they are assigned the value of one.

TABLE I. Parametric identification of the chosen kinetic model.

Parameter	Value	Units	Parameter	Value	Units
k_{AA}	3.7924 ± 11.3822	g L^{-1}	r_{maxEt}	0.0368 ± 0.044	h^{-1}
k_{But}	16.6892 ± 3.3177	g L^{-1}	r_{maxSb}	0.7159 ± 0.0705	h^{-1}
k_{Spo}	0.0674 ± 0.0176	h^{-1}	μ_{max}	0.6 ± 0.0737	h^{-1}
k_{iAce}	16.4454 ± 6.4519	h^{-1}	Y_{AceAct}	0.4182 ± 0.1699	g g^{-1}
k_{Sb}	3.5 ± 3.0195	g L^{-1}	Y_{ButSb}	0.4852 ± 0.0645	g g^{-1}
k_{Sg}	24.9999 ± 4.9228	g L^{-1}	Y_{XSg}	0.1088 ± 0.0402	g g^{-1}

k_{SgAct}	0.5 ± 0.6843	g L^{-1}	α	1 or 0.26	----
K_{SgEt}	0.0726 ± 0.0179	g L^{-1}	η_1	1 or 0.6374	----
k_{SgSb}	2.51 ± 0.9926	g L^{-1}	η_2	1 or 0.5579	----
k_{si}	240.4999 ± 6.1425	g L^{-1}	η_3	1 or 0.7903	----
r_{maxAce}	0.6361 ± 0.1581	h^{-1}	η_4	1 or 0.6153	----
r_{maxAct}	0.3349 ± 0.1079	h^{-1}	η_5	1 or 0.995	----
r_{maxBut}	0.995 ± 0.6484	h^{-1}	η_6	1 or 0.7130	----

B. *Fed-batch regime*

One of the most recurrent problems in establishing optimal operating conditions for semi-continuous fermentation involves the determination of the feed policy, where traditionally one considers either a constant, linear, exponential or a bound to the growth of the microorganism or the generation of some metabolite feed rate. However, the advantage of being able to use multi-objective optimization algorithms is that it is possible to introduce the feed policy as a parameter to be determined for the maximization of the analyzed objectives. In turn, not only the determination of the reactor feeding policy is of interest, but also the determination of the start time of the substrate feed in the system, considering three different options: start once the kinetic equilibrium has been reached (36 h), after reaching the maximum concentration of biomass (12 h) or directly from the beginning of fermentation (0 h), again considering that the feed policy is not constant and always starts with a $F = 0$ L h^{-1}.

Therefore in this study a theoretical scenario was set-up considering a 1000 L bioreactor, initiating batch operation with 750 L and that the policy of the reactor feed flow is another parameter to be manipulated over the processing time, handling a glucose feed concentration of 200 g L^{-1} and a variable butyrate feed concentration between 0 and 4 g L^{-1}, considering a previous work reported by Chang [5].

The system constraints, in addition to the kinetic model equations and physical feasibility constraints (e.g.: $X > 0$ g L^{-1}; $V_0 < V < V_{total}$), it was considered that the total process time should not exceed (batch phase plus semi-continuous phase) the 100 hours mark, as beyond this time threshold and assuming that the approximate concentration of butanol reached in the system would not exceed 15 g L^{-1} the productivity of the system would be lower than the obtained under batch cultivation.

Figure 1 shows the resulting Pareto front considering the system operating with free cells and varying the initial time for the beginning of the reactor feed without butyrate supplementation, where it can be seen that under the evaluated conditions the highest performance of the system is achieved when beginning the inlet flow after 12 h of batch culture, then the biomass concentration in the reactor reaches both its highest point and the maximum growth rate. Under such scenario, selecting the point that maximizes O_1 is not convenient because it sacrifices almost 50% of the maximum productivity, while in the opposite case if the point that maximizes O_2 is chosen then the final concentration of product in the reactor decreases up to 25%, therefore it's proposed that a good balance between target objectives could be achieved by selecting the black-encased point within the Pareto front as the product concentration remains above 12 g L^{-1} and productivity increases from 0.1722 to 0.3295 g L^{-1} h^{-1}.

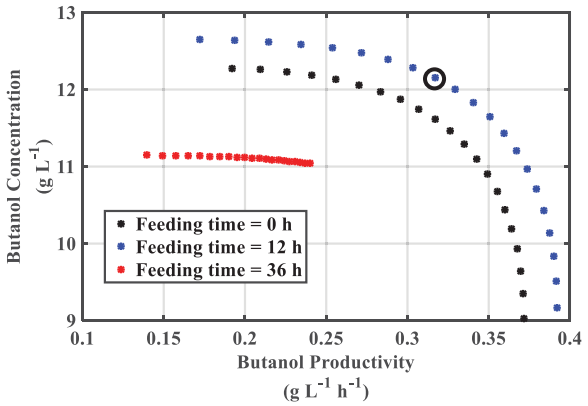


Fig. 1. PARETO FRONTS OF THE FED-BATCH SYSTEM OPERATION WITH FREE CELLS UNDER DIFFERENT INITIAL INLET FEEDING TIMES.

For this fermentation system, considering all the variables analyzed in this work, it was found that the Pareto front with the best O_1 vs. O_2 ratio was the one obtained by the system operating with immobilized cells, supplemented with 2 g L^{-1} of butyrate and beginning the inlet feed after 12 h of batch regime (Figure 2). These conditions showed that for the case of maximizing O_1, 20.01 g L^{-1} and 0.249 g L^{-1} h^{-1} were obtained and for the case of maximizing O_2, 12.3 g L^{-1} and 0.4388 g L^{-1} h^{-1} of concentration and productivity of butanol respectively were reached.

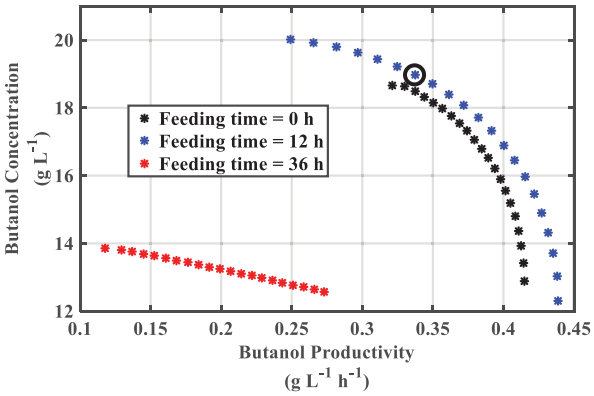


Fig. 2. PARETO FRONTS OF THE FED-BATCH SYSTEM OPERATION WITH IMMOBILIZED CELLS UNDER DIFFERENT INITIAL INLET FEEDING TIMES.

Considering a previous report by Khöler et al. [6] about the linear relationship between butanol concentration and the inverse of the cost of butanol recovery within the range of 7 to

19 g L^{-1} then the point encased in the black circle is considered a reasonable choice, taking into account that the concentration increase under such conditions versus a batch culture is over 50 %. In addition, it should be noted that the volume of the culture also increased from 750 to 870 L, which indicates that not only the product is more concentrated but is also a greater mass quantity of it in the reaction vessel.

C. *Continuous regime*

The initial conditions chosen to carry out these simulations, both for free and immobilized cells systems were those reported by Yen and Li [4]: X_0 = 0.2 g L^{-1}, Sg_0 = 60 g L^{-1}, But_0 = 0.01 g L^{-1}, Sb_0 = 0 g L^{-1}, Et_0 = 0.01 g L^{-1}, D = 0.054 h^{-1} and Sg_a = 60 g L^{-1}. Additionally, the supplementation of the feeding solution with either a Sb_a = 2 or 4 g L^{-1} was briefly evaluated. Simulation results made for that purpose considering the free cells reactor shown that the reactor reached steady-state after 150 h in both the butyrate unsupplemented and supplemented cases, and it was observed that the effect of addition of butyrate within the feeding solution improved butanol concentration from 6.01 to 7.18 g L^{-1}, even if the biomass concentration in the reactor decreased 15 %.

The response for the systems considering the use of immobilized biomass show similar results compared to the free cells one, as the butyrate supplementation induces an increase of butanol from 7.30 to 8.91 g L^{-1}. It should be noted that as the cells are immobilized the biomass is able to remain within the reactor up to a certain extend due the consideration of the non-ideal solubility constant α, therefore the increase in both butanol productivity and concentration are higher than in the free cell system (19.47 vs. 22.05 % respectively).

Figure 3 shows the resulting Pareto fronts obtained from the analysis of the continuous regime operating with immobilized cells under different butyrate concentrations in the inlet. It must be noted that the performance of the system is not positively affected by the butyrate supplementation as the fed-batch regime, however as the butyrate in the inlet is increased the needed glucose to achieve maximum butanol concentration is lowered, however a more comprehensive study must be performed to determine if such phenomenon is economically favorable for the implementation at industrial scale.

The most attractive point for this regime is the one encased in the black circle, where the system achieves a butanol concentration of 12.36 g L^{-1} and a productivity of 0.9775 g L^{-1} h^{-1}, which is roughly the same performance for product concentration of a batch system but at a much higher productivity, however as the main limitation for the commercial success of ABE fermentation systems is their high downstream costs then the fed-batch alternative could be more attractive due higher reduction of the separation and purification costs by obtaining a more concentrated outlet and the reduction of the costs involved in the sterilization and stability of long-term continuous operation.

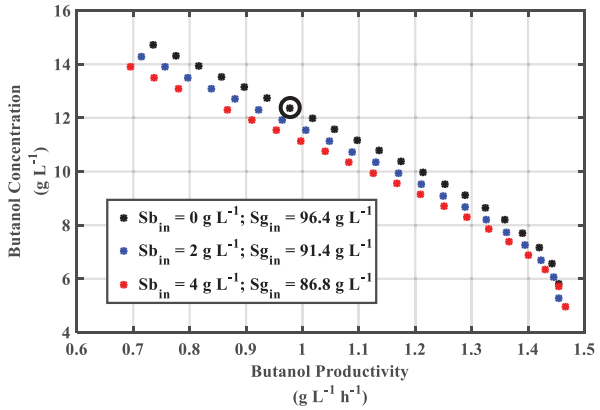


Fig. 3. PARETO FRONTS OF THE CONTINUOUS SYSTEM OPERATION WITH IMMOBILIZED CELLS UNDER DIFFERENT BUTYRATE FEEDING CONCENTRATIONS.

IV. CONCLUSIONS

In this simulation study it was confirmed that a fed-batch culture can be an ideal process strategy to improve the concentration and productivity butanol in the ABE fermentation system versus traditional batch regime. And while CSTR achieves at least a 300 % increase in butanol productivity its low butanol concentration can make it less competitive in terms of downstream costs and stability. It has also been shown that the development of fermentation processes involving systems with biomass immobilization, at least under the conditions evaluated in this work, have a very positive impact on the butanol concentration and productivity of the system, achieving up to 20.1544 and 591.94 % higher values respectively compared to the most recent industrial process reported to date [7].

ACKNOWLEDGMENT

H.I. Velázquez-Sánchez is very grateful with CONACyT for the financial support via a postgraduate scholarship and with CINVESTAV-IPN for supplying the research facilities to develop this work.

NOMENCLATURE

Symbol	***Meaning***	***Units***
D_w	Reactor's washout dilution rate	h^{-1}
k_{aa}	Acetate-acetone affinity constant	g L^{-1}
k_{but}	Butanol growth inhibition constant	g L-1
K_d	Specific cell death rate	h-1
k_{Sb}	Butanol-butyrate affinity constant	g L^{-1}
k_{SbSg}	Butyrate-glucose affinity constant	g L^{-1}

k_{Sg}	Glucose affinity constant	g L^{-1}
k_{Sga}	Glucose-acetone affinity constant	g L^{-1}
k_{Sgact}	Glucose-acetate affinity constant	g L^{-1}
k_{Sgb}	Glucose-butanol affinity constant	g L^{-1}
k_{Sget}	Glucose-ethanol affinity constant	g L^{-1}
k_{Si}	Glucose growth inhibition constant	g L^{-1}
Y_{AceSg}	Acetone per glucose mass yield	g g^{-1}
Y_{ButSb}	Butanol per butyrate mass yield	g g^{-1}
Y_{EtSg}	Ethanol per glucose mass yield	g g^{-1}
Y_{ButSg}	Butanol per glucose mass yield	g g^{-1}
Y_{XSg}	Biomass per glucose mass yield	g g^{-1}

Greek Symbols

Symbol	*Meaning*	*Units*
α	Non-ideal flux coefficient	----
η_i	Pseudo-homogeneous efficiency factor	----
v_{maxAce}	Maximum specific acetone production rate	h^{-1}
v_{maxAct}	Maximum specific acetate production rate	h^{-1}
v_{maxBut}	Maximum specific butanol production rate	h^{-1}
v_{maxEt}	Maximum specific ethanol production rate	h^{-1}
v_{maxSb}	Maximum specific butyrate production rate	h^{-1}
μ_{max}	Maximum specific acetone production rate	h^{-1}

REFERENCES

[1] Wallner T., Ickes A., Lawyer K., Analytical Assessment of C2-C8 Alcohols as Spark-Ignition Engine Fuels, *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress*, Beijing, China, 27-30 November 2012, 15-26.

[2] Qureshi N., Ezeji T. Butanol, a superior biofuel production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology, *Biofuels, Bioprod. & Bioref.*, 2, 319-330, 2008. DOI: 10.1002/bbb.85.

[3] Houska B, Ferreau H, Diehl M. ACADO Toolkit—an open-source framework for automatic control and dynamic optimization. *Optim Control Appl Methods* 32:298–312, 2011.

[4] Yen, H. W., Li, R. J. The effects of dilution rate and glucose concentration on continuous acetone-butanol-ethanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum* immovilized on bricks, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 1399-1404, 2011. DOI: 10.1002/jctb.2640.

[5] Chang, W. 2010. Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation by Engineered *Clostridium beijerinckii* and *Clostridium tyrobutyricum*. Food Science and Technology PhD Thesis, Ohio State University, USA.

[6] Khöler, K. A. K, Rühl, J., Blank, L. M. & Schmid, A. Integration of biocatalyst and process engineering for sustainable and efficient n-butanol production. *Eng. Life Sci.*, 15, 4-19, 2015.

[7] Jiang, Y., J. Liu, W. Jiang, Y. Yang, and S. Yang. Current status and prospects of industrial bio-production of n-butanol in China. *Biotechnology Advances* 33 (7): 1493–1501, 2015.

Bifurcation analysis applied to enhance biohydrogen productivity by Clostridium pasteurianum

Itzel González-Reyes
Biotechnology Department
UPIBI-IPN
Mexico City, Mexico

Hugo Iván Velázquez-Sánchez, Ricardo Aguilar-López*
Biotechnology and Bioengineering Department
CINVESTAV-IPN
Mexico City, Mexico
*raguilar@cinvestav.mx

Hector Fernando Puebla-Nuñez
Energy Department
UAM Azcapotzalco
Mexico City, Mexico

Abstract— **Current issues relating to energetic crisis are mostly due to the excessive use of fossil fuels over a long lapse of time, nowadays these problems had created the need of doing research on more efficient and clean combustion technologies in substitution of those used until now. One alternative that has been widely studied in the last decade is biohydrogen production. Nevertheless, one of the biggest limitations to scale up biohydrogen production process at industrial stage is its low productivity.**

Therefore, the main goal of this work is to improve the process of hydrogen production under continuous operation using *Clostridium pasteurianum* and crude glycerol as substrate, for such objective it was proposed a phenomenological unstructured kinetic model which is based on metabolic information and is corroborated against experimental data obtaining a correlation coefficient $r^2 = 0.93$, subsequently it was made the respective analysis of bifurcation where the parameter values to optimize are the dilution rate and glycerol concentration in the feed stream of the system. The above mentioned has a great potential that can be used in order to obtain a higher hydrogen productivity. In this work, batch and continuous fermentation were also compared giving as result that the continuous regime has more than twice the productivity of batch regime (73.4 mL L^{-1} h^{-1} versus 31.89 mL L^{-1} h^{-1} respectively).

Keywords*— *Biofuels; biohydrogen; Clostridium; dilution rate; process intensification.

I. INTRODUCTION

Nowadays our society faces major challenges concerning greenhouse gas emissions, environmental detriment and the increasing demand for sustainable energy. Among the feasible options of renewable fuels, biohydrogen has great potential due to its positive features such as heat of combustion of 141.9 MJ/kg (bigger than gasoline and diesel) and cleaner by-products (it produces only water on combustion).

In this work it's evaluated the fermentation system's behavior for biohydrogen production by *Clostridium pasteurianum* using a novel proposed phenomenological unstructured kinetic model which is based on metabolic information, it is also implemented the respective analysis of bifurcation in which the parameter values to optimize are: the dilution rate and glycerol concentration in the feed stream of the system.

For biohydrogen production the operation mode can be either batch fermentation or continuous fermentation, but the first one has certain restraints such as lost times between cycles, slow growth cycle of the culture and a consequent impact on productivity, so it's necessary to implement strategies in order to minimize the shortcomings. Continuous operation allows high productivity but for that it's required to identify the most suitable Dilution rate that is going to provide best value of steady state biomass accumulation in the reactor thereby increasing the productivity.

To select a substrate it must be considered the economic viability but also the respective sustainability, that's why waste glycerol is the chosen alternative.

Regarding the employed bacteria, *Clostridium* family are potential microorganisms for conversion of glycerol into a variety of products, in addition to this *Clostridium* generate three times more hydrogen per mole of glycerol than *Enterobacter* species, which are other possible alternative.

II. METHODOLOGY

A. *Kinetic modelling*

A novel phenomenological Non-Structured kinetic model was developed to describe the kinetic behavior of *Clostridium pasteurianum* growth and hydrogen generation using glycerol as main carbon source. The mathematical model is based on classical mass balance approach and it was considered as a benchmark production plant by extending it

to simulate both continuous and semi-continuous operation, as follows:

$$\mu_X = \left(\mu_{max}\left(\frac{Gly}{k_s+Gly}\right)\left(1-\left(\frac{H}{k_i}\right)\right)\left(1-\left(\frac{Gly}{k_{is}}\right)\right)\right) \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = \left(D(0-X)\right) + \left(\mu_X X\right) - \left(k_{spo} X\right) \quad (2)$$

$$\frac{dGly}{dt} = \left(D(Gly_{in} - Gly)\right) - \left(\frac{\mu_X X}{Y_{xs}}\right) \quad (3)$$

$$\frac{dPir}{dt} = \left(D(0-Pir)\right) + \left(r_{maxPir}\, X\left(\frac{Gly}{Gly+k_{sPir}}\right)\left(1-\left(\frac{H}{k_i}\right)\right)\right) - \left(\frac{r_H}{Y_{HPir}}\right) \quad (4)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = \left(D(0-CO2)\right) + \left(r_{maxCO2} X\left(\frac{Gly}{Gly+k_{sCO2}}\right)\left(1-\left(\frac{H}{k_i}\right)\right)\right) \quad (5)$$

$$\frac{dH}{dt} = \left(D(0-H)\right) + \left(r_{maxH} X\left(\frac{Pir}{Pir+k_{sHP}}\right)\right) \quad (6)$$

Equations (2-6) describe the dynamic of biomass, glycerol, pyruvate, carbon dioxide and hydrogen respectively. The resulting parametric identification for this model is shown in Table I. The meaning of each symbol and variable is described in the Nomenclature section.

B. *Numerical simulation*

All the numerical simulations were made into a PC equipped with an Intel® Xeon© E5460 processor and 8 GB of RAM into the MATLAB® 2016a software, using the ODESolver library's command ode15s to solve the system's set of differential equations. The theoretical performance of the system was evaluated by considering hydrogen concentration and productivity at stationary state.

In addition, to characterize the dynamic behavior of the system, bifurcation diagrams were elaborated considering the dilution rate *(D = F/V)* and glycerol concentration in the feed stream using the MATCONT version 5p0 program, which runs within the framework of MATLAB® 2016a.

III. Results and Discussion

Table I summarizes the values obtained by the parametric identification of the selected model over experimental data reported by Sarma et al. [1]. The validation of the model was made by simulation considering the following initial conditions: X_0 = 100 mg L^{-1}, Gly_0 = 7500 g L^{-1}, Pir_0 = 10 mg L^{-1}, CO_{20} = 10 mg L^{-1} and H_0 = 10 mg L^{-1}, where the mathematical model represents the behavior of the analyzed variables with a linear correlation index r^2 = 0.9375.

TABLE I. Parametric identification of the chosen kinetic model.

Parameter	Value	Units	Parameter	Value	Units
μ_{max}	0.75	h^{-1}	k_{sPir}	1.49e^3	mg L^{-1}
k_s	1.77e^3	mg L^{-1}	r_{maxH}	0.241	h^{-1}
k_{is}	2.75e^4	mg L^{-1}	r_{maxCO2}	0.224	h^{-1}
k_{spo}	0.010	mg L^{-1}	r_{maxPir}	0.995	h^{-1}
k_i	754.667	mg L^{-1}	$Y_{x/s}$	0.257	mg mg^{-1}
k_{sHP}	25.015	mg L^{-1}	Y_{HPir}	0.267	mg mg^{-1}
k_{sCO2}	250	mg L^{-1}			

Figure 1 shows the comparison between the modelled dynamic and the experimental data reported by Sarma et al. [1], where it should be noted that the mass balance for pyruvate (4) was used as a "buffer state" whose function was to act as a transient state between glycerol consumption and hydrogen production, as show in the metabolic pathway reported by Sarma et al. [2] (Figure 2).

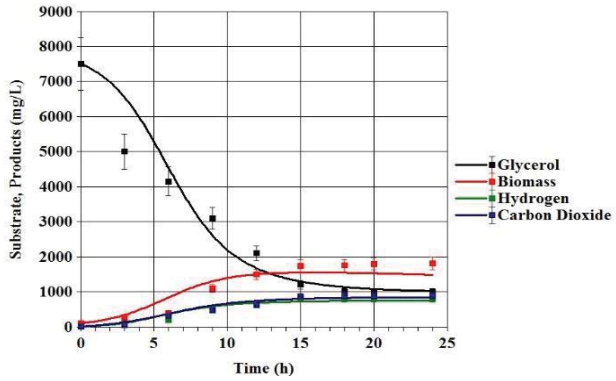


Fig. 1. Comparison between simulated and experimental data f] of a biohydrogen fermentation by

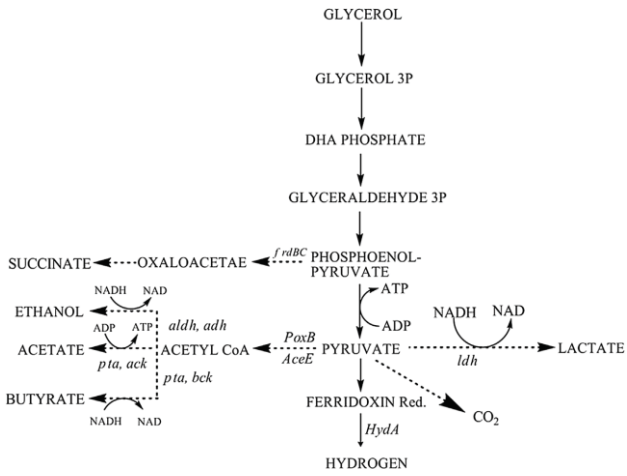


Fig. 2. Hydrogen production pathway of *Clostridium pasteurianum* via glycerol assimilation [REf2]

The simulations to determine the steady state of the system under conditions of continuous cultivation in open loop considered an initial inoculum X_0 = 100 mg L^{-1}, and operational conditions for D, and Gly_{in} of 0.08 h^{-1} and 10000 mg L^{-1} respectively. The results indicated that the system reaches steady state after 400 h of fermentation and the concentration of hydrogen was H_2 = 585 mg L^{-1}.

Within these simulations there was done a scanning analysis over the dilution rate to set allowable operational values for the system, finding that the feeding rate that induced reactor washing was D_W = 0.4 h^{-1}, therefore (2-6) were adjusted to keep the dilution rate bounded into a semi-closed interval [0, Dw) for the incoming analysis.

Once obtained such information there were made the bifurcation diagrams for the hydrogen concentration evolution by considering first the D as the bifurcation parameter and then complimented with the information of another set of bifurcation diagrams considering Gly_{in} as the bifurcation parameter. The results of said numerical experiment are condensed into Figure 3, where it can be shown that there exist a maximum point for the hydrogen concentration produced by the system, but said condition lies too close to batch operation to be considered a good candidate for maximizing hydrogen productivity. Also it should be noted that as hydrogen is easily recovered from the culture medium then the final concentration is not as critical as in the case of ethanol or butanol fermentations, which makes plausible the pursuing of increasing the productivity of the system even at the cost of production yield [3].

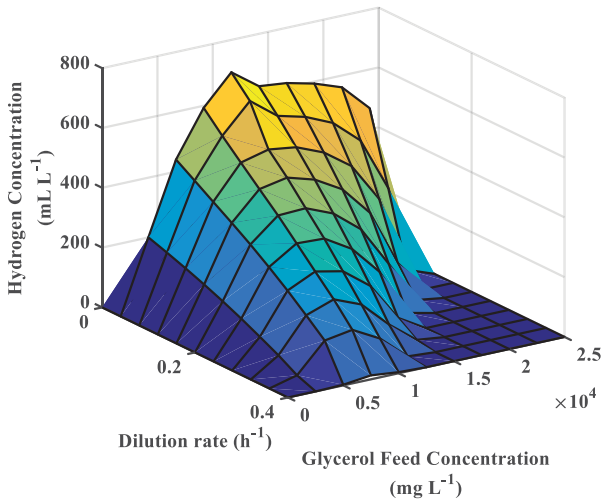


Fig. 3. BIFURCATION DIAGRAM OF THE PROPOSED MODEL IN CONTINUOUS REGIME CONSIDERING BOTH DILUTION RATE AND GLYCEROL FEEDING CONCENTRATION VERSUS THE THEORETICAL HYDROGEN CONCENTRATION.

For the determination of the maximum hydrogen productivity of the fermentation system there was the need to construct another set of bifurcation diagrams but now considering the effect of the dilution rate and the glycerol feed concentration over said system parameter, whose results are showcased in the Figure 4. With said information it was ten possible to determine the most suitable operational conditions to maximize the system's productivity, which were a D = 0.125 h^{-1} and a Gly_{in} = 10000 mg L^{-1}, which achieve a steady state productivity of 80.26 mL L^{-1} h^{-1}.

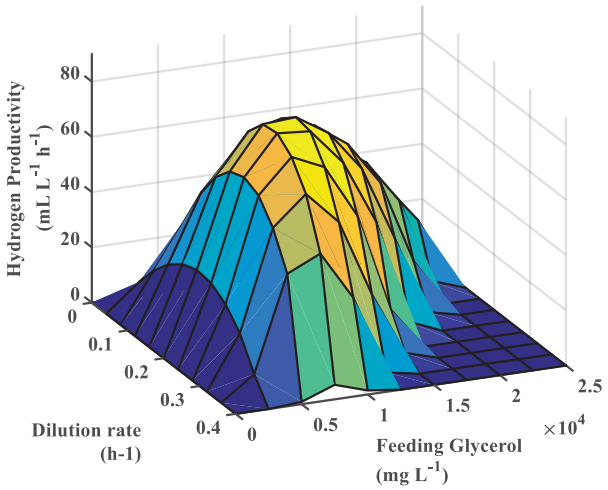


Fig. 4. BIFURCATION DIAGRAM OF THE PROPOSED MODEL IN CONTINUOUS REGIME CONSIDERING BOTH DILUTION RATE AND GLYCEROL FEEDING CONCENTRATION VERSUS THE THEORETICAL HYDROGEN PRODUCTIVITY.

IV. CONCLUSIONS

In this work, it was proposed a novel phenomenological non-structured kinetic model for H_2 production using waste glycerol as substrate and *Clostridium pasteurianum* to perform the fermentation. It was found that said fermentation system operating in continuous can reach a productivity of 80.26 mL L^{-1} h^{-1} employing the operation conditions: feeding glycerol equal to 10000 mgL^{-1} and a dilution rate of 0.125 h^{-1}. Such productivity is within the reachable reported range in the study of Marone et al. [4] which used a mixed culture (coming from three different sources) and crude glycerol, cheese whey and buffalo slurry as substrates; they reported that the maximum reached productivity was between 56 mL L^{-1} h^{-1} and 108 mL L^{-1} h^{-1}. So, what is proposed in this work, if implemented carefully, can be translated to the experimental field obtaining similar performance.

ACKNOWLEDGMENT

H.I. Velázquez-Sánchez is very grateful with CONACyT for the financial support via a postgraduate scholarship and with CINVESTAV-IPN for supplying the research facilities to develop this work.

NOMENCLATURE

Symbol	*Meaning*	*Units*
D_w	Reactor's washout dilution rate	h^{-1}
k_s	Growth affinity constant for glycerol	g L^{-1}
k_{is}	Growth inhibition constant by glycerol	g L-1
K_{spo}	Specific cell sporulation rate	h-1
k_i	Growth inhibition constant by hydrogen	g L^{-1}
k_{sHP}	Hydrogen-pyruvate affinity constant	g L^{-1}
k_{sPir}	Reaction affinity for pyruvate	g L^{-1}
r_{maxH}	Specific hydrogen reaction rate	h^{-1}
r_{maxCO2}	Specific carbon dioxide reaction rate	h^{-1}
r_{maxPir}	Specific pyruvate reaction rate	h^{-1}
$Y_{x/s}$	Glucose per biomass mass yield	g g^{-1}
Y_{HPir}	Pyruvate per hydrogen mass yield	g g^{-1}

Greek Symbols

Symbol	*Meaning*	*Units*
μ_{max}	Maximum specific growth production rate	h^{-1}

REFERENCES

[1] Sarma, S., Kumar, V., "Kinetic and thermodynamic analysis (with statistical optimization) of hydrogen production from crude glycerol using *Clostridium pasteurianum*", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44, p. 19972–19989, 2016.

[2] Sarma, S., Anand, A., Dubey, V.K., Moholkar, V.S., "Metabolic flux network analysis of hydrogen production from crude glycerol by *Clostridium pasteurianum*", Bioresource Technology, 2017. *In press*.

[3] Velázquez-Sánchez, H. I., Puebla-Nuñez, H., Aguilar-López, R. "Novel Feedback Control to Improve Biohydrogen Production by *Desulfovibrio alaskensis*", Int. J. Chem. React. Eng., Vol. 14 (6), p. 1255-1264, 2016.

[4] Marone A, Varrone, C., Fiocchetti, F., Giussani, G., Izzo, G., Mentuccia, L., Rosa, S., Signorini, A., "Optimization of substrate composition for biohydrogen production from buffalo slurry co-fermented with cheese whey and crude glycerol, using microbial mixed culture", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, p. 1-10, 2014.

Increasing the biodiesel concentration in a heterotrophic culture via a smooth super-twisting controller

Juan Carlos Figueroa-Estrada, Hugo Iván Velázquez-Sánchez, Ricardo Aguilar-López*
Biotechnology and Bioengineering Department
CINVESTAV-IPN
Mexico City, Mexico
*raguilar@cinvestav.mx

Hector Fernando Puebla-Nuñez
Energy Department
UAM Azcapotzalco
Mexico City, Mexico

Abstract— **This work explores the biodiesel production in a class of a continuous microalgae heterotrophic culture under closed-loop operation. A mathematical model adapted from Surisetty et al. (2010), that describe the growth of microalgae in a heterotrophic culture is studied via sensitivity analysis. This model is extended to continuous operation where it reveals multiplicity of steady states with stable and unstable fixed points moreover a strong fault in the prediction of the bioreactor washed conditions. We have shown that the proposed controller is able to provide adequate performance for regulation and tracking purposes for carbon source leading to a higher production of total algal oil stored in cells compared with the uncontrolled processes. Finally, we find that the model studied has a high sensitivity of the parameters S_0, and k_m compared to the sensitivities due to other parameters studied.**

Keywords— Biodiesel, microalgae, process intensification, closed-loop behaviour.

I. INTRODUCTION

Biodiesel is relatively a new alternative fuel source which is more environmentally sustainable when compared to traditional fossil fuels due a reduction of greenhouse gas emission. Microalgae have recently received more and more attention in the frameworks of CO_2 fixation and renewable energy, and begins to emerge as a better option to obtain biodiesel than traditional transesterification processes since they can accumulate much higher oil content than those of agricultural oleaginous crops (approximately over 10%). In addition, some crop strategies that rely on microalgae only require water, atmospheric CO_2 and sunlight [2, 3, 4].

Some research groups focused on biodiesel production with microalgae have reported that nitrogen starvation increases the cell lipid content but at the same time strongly reduces the growth rate in continuous cultures, which allows the control of the cell growth by maintaining a suboptimal nitrogen level while preventing the cells begin to die and stop growing. Biodiesel by microalgae is produced principally in suspended cultures in open and closed reactors (also known as photobioreactors) or in a minor scale through immobilized cultures including matrix-immobilized systems and biofilms. The simplest model for describing growth of microalgae cultures limited by nitrogen is the Droop model [5]. This model assumes that the growth rate depends on the intracellular concentration of nitrogen. More precise models have been development to including the nitrogen and carbon assimilation interaction [6].

The model is essential to explore the key variables of the biological process system. Two forms for study the model are: by bifurcation and sensitivity analysis, these analyses allow to improve the productivity of the bioreactors through the study of the different operating conditions of the crop and the effect of the parameters on the state values. In many cases the operational condition established as the indicated to achieve the best bioreactor productivity has the problem that is not stable to perturbations, both internal and external, causing unreliable or unrepeatable processes. Therefore, it is highly desirable to control the process as a way to optimize the operative aspect of the system.

For this reason this work aims to study a dynamical model able to predict the microalgae lipid concentration under nitrogen stress through a global analysis that includes bifurcation and sensitivity analysis furthermore the implementation of a control algorithm methodology in order to propose a regulation strategy. The proposed approach is illustrated via numerical simulations.

II. METODOLOGY

A. *Numerical simulations*

All the numerical simulations were made into a PC equipped with an Intel® Core© i5-4440 processor and 8 GB of RAM into the MATLAB® R2016a software, using ODESolver 15s command, to solve the system's set of differential equations at an undefined time-span assuming continuous mode operation until steady state was observed.

B. *Model of biodiesel production*

The selected kinetic model is able to predict microalgae lipid production under nitrogen stress and carbon assimilation

under heterotrophic culture conditions; it was developed on the basis of experiments carried out in various nitrogen conditions. Similar models have been reported that can estimate the lipid oil fraction. The mathematical expression for the specific growth rate is chosen using a Droop model a classical model with good acceptation.

Following the state equations of the subject model are showed:

Biomass (x) concentration mass balance:

$$\frac{d}{dt}[x]=\alpha_1[x]-\frac{f_t}{V_R}[x] \tag{1}$$

Nitrogen source (S_1) concentration mass balance:

$$\frac{d}{dt}[S_1]=-\alpha_2[x]+\frac{f_1^{in}}{V_R}[S_1^{in}]-\frac{f_t}{V_R}[S_1] \tag{2}$$

Carbon source (S_2) concentration mass balance:

$$\frac{d}{dt}[S_2]=-\frac{1}{Y_{XS}}\alpha_1[x]+\frac{f_2^{in}}{V_R}[S_2^{in}]-\frac{f_t}{V_R}[S_2]-k_m x-\frac{1}{Y_{PS}}\alpha_3[x] \tag{3}$$

Total nitrogen source (Q) concentration mass balance:

$$\frac{d}{dt}[Q]=\alpha_2[x]-\frac{1}{Y_{qx}}\alpha_1[x]-\frac{f_t}{V_R}[Q] \tag{4}$$

Total algal oil stored in cells (I_p) concentration mass balance:

$$\frac{d}{dt}[I_p]=\alpha_3[x]-\frac{f_t}{V_R}[I_p] \tag{5}$$

The specific velocity of biomass growth (α_1); specific velocity of Nitrogen consumption (α_2) and specific velocity of microalgae oil production (α_3):

$$\alpha_1=\mu_m\left(\frac{q-q_m}{K_q+q}\right)\left(\frac{S_2}{K_S+S_2}\right) \tag{6}$$

$$\alpha_2=\rho_m\left(1-\frac{S_0}{S_1}\right)^{1+\varepsilon} \tag{7}$$

$$\alpha_3=\pi_m\left(\frac{S_2}{K_\pi+S_2}\right)\left(1-\frac{I_p}{x}\right) \tag{8}$$

C. *Bifurcation Analysis*

The bifurcation diagrams were obtained using the package Matcont 4.2 for MATLAB v7.0 or higher. This software is able to accomplish both steady state and dynamic bifurcation analyses including the determination of entire periodic solution branches using continuation techniques.

D. *Proposed Control law*

Our main control objective is to achieve and ensure in spite of perturbations a desired level of lipid production by microalgae manipulating a particular variable, in our application the carbon source concentration (e.g. S_0). The feedback control action starts with the measurement of the carbon source and compares it with its desired value (set point value ξ_{sp}). The difference between the two values, the so-called tracking error ($e(t)$), is supplied to the control algorithm. This controller changes the control input, i.e. in our case the magnitude carbon rich feed ($f_2^{in}(t)$) in such a way that reducing the magnitude of the tracking error. The relation between ($e(t)$) and the control input ($f_2^{in}(t)$) in this work is given by the following controller:

$$u=g_0|e(t)|^{1/2}\tanh(e(t))+g_1\int_0^t\tanh(e(\sigma))d\sigma \tag{9}$$

where

$$e=\xi-\xi_{SP} \tag{10}$$

III. Results and Discucssion

A. *Bifurcation Analysis*

The bifurcation analysis was carried out for f_1^{in} f1 and f_2^{in} as the bifurcation parameters (Fig. 1). Fig. 2 shows that the equilibrium branch forms a cycle, a singular dynamic behavior for a model of continuous bioreactor, since it does not predict the carbon feed flow which the bioreactor collapse (microalgae oil production zero) noted as BP, fact that can be described as a failure of the model, the analysis also reveals two equilibrium points for the same feed flow of carbon (multiplicity of steady states), one of those identified as stable node (solid line) or stable oscillations (round markers) and the unstable node (dashed line). It is noteworthy that the stability of the equilibrium points was calculated by obtaining the eigenvalues numerically (data not shown). To avoid an unstable node that may lead us to wash the bioreactor, a high concentration of biomass inoculated is required in addition to the absence of disturbances in the bioreactor, which is very difficult to achieve due to the nature of the system. It is observed that increasing the carbon feed flow increases its production of lipids as expected, and as a result for feed nitrogen flow set to 3 mL / h, the maximum microalgae oil concentration reached was of 0.02 g / mL at a carbon feed flow of 4.2 mL / h.

The dynamics of the model by varying the Nitrogen feed flow, where again the equilibrium branch forms a cycle, with the same disadvantages mentioned above, we note that it shows multiple steady states with stable and unstable equilibrium points in the same way, but with the difference that lipid production is greater at low nitrogen feed concentrations, due to the well-known fact that under nitrogen limitation microalgae produce more lipids. Thus, under a carbon feed flow constant (3 mL / h) maximum production of microalgae oil is 0.023 g / mL at a feed flow of nitrogen of 1.6 mL / h.

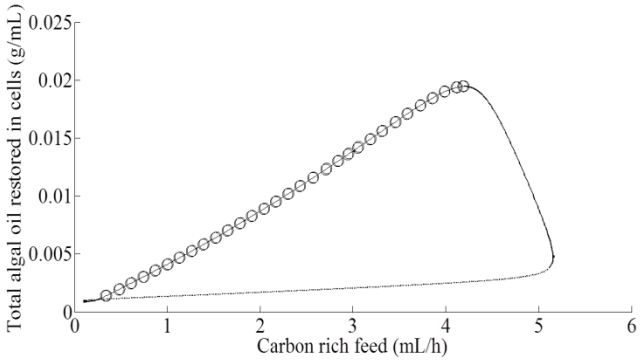


Fig. 1. BIFURCATION DIAGRAM FOR CARBON INPUT= 3 mL H^{-1} WITH NITROGEN FEED AS THE BIFURCATION PARAMETER. _____STABLE STEADY STATE BRANCH, -------UNSTABLE STEADY STATE BRANCH, -O-O-O- STABLE OSCILLATION BRANCH.

B. *Control Law Implementation*

The system operation conditions were fixed by the following set of values: $x_0 = 0.003\,g/L$, $S_{1,0} = 0.0005$ g/L , $S_{2,0} = 0.04 g/L$, $Q_0 = 0.000025\,g/L$, $I_{p,0} = 0.003\,g/L$, $S_0 = [0]^T$, $f_1^{in} = 1.6mL/h$, $f_2^{in} = 3mL/h$ (i.e. without control), $u(t) = f_2^{in}$ (i.e. with control), $V_0 = 200\,mL$, $\mu_m = 0.3204\ 1/h$, $q_m = 0.000167\,g/L$, $K_q = 0.250\,g/L$, $\rho_m = 0.01219\ 1/h$, $K_S = 0.00010\,g/L$, $S_0 = 0.000074\,g/L$, $k_m = 0.01385\ 1/h$, $\pi_m = 0.01640\ 1/h$, $K_\pi = 0.001792\,g/L$, $\varepsilon = 0.5$, $k = 1313$, $g_0 = 1.5mL/h$, $f_2^0 = 3mL/h$ $\frac{1}{Y_{xS}} = 1.5002$, $\frac{1}{Y_{pS}} = 2.2802$, $\frac{1}{Y_{xq}} = 0.7370$.

The bioreactor is operated in open-loop mode from 0 to 200 h when the controller is tuning up. The proposed controller acts immediately, leading the carbon source trajectory to the corresponding set points ($S_{2,sp} = 0.04$, 0.02, and $0.01 g/L$) (Fig. 2). Under the previous scheme for carbon source, the behavior of other uncontrolled states (active biomass (x), nitrogen source (S_1), nitrogen source (Q) and total algal oil stored in cells (I_p)) are shown as stable in Fig. 3 and 4.

Finally, we note that the controller act over reachable operating regions, which is feasible for a real implementation.

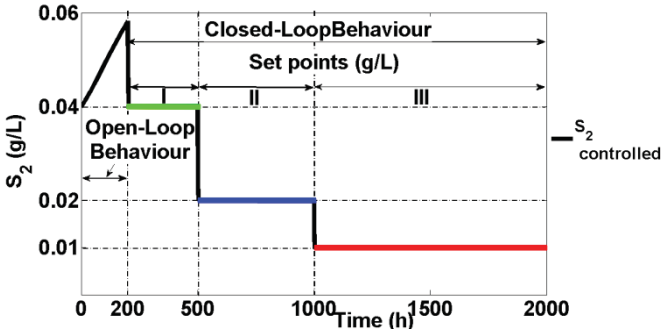


Fig. 2. CLOSED-LOOP TRAJECTORY OF THE CARBON SOURCE (S_2) CONCENTRATION.

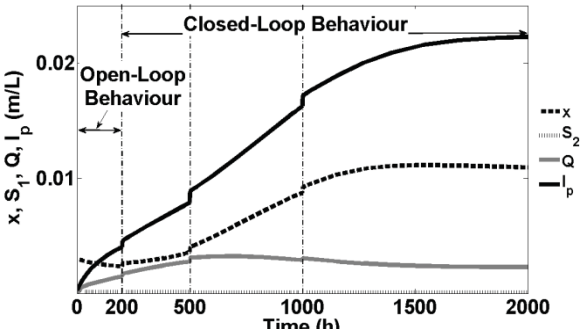


Fig. 3. CLOSED-LOOP PERFORMANCE OF THE UNCONTROLLED ACTIVE BIOMASS (x), NITROGEN SOURCE (S_1), NITROGEN SOURCE (Q) AND TOTAL ALGAL OIL STORED IN CELLS (I_P) CONCENTRATIONS.

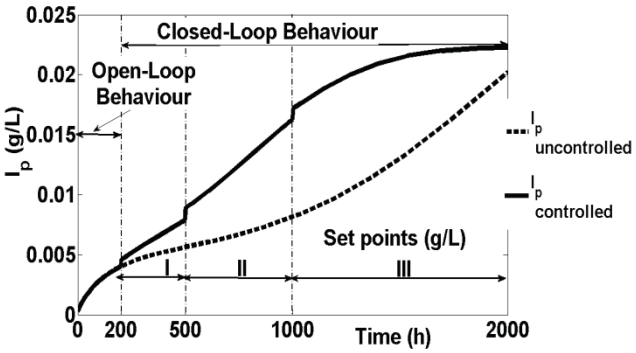


Fig. 4. CLOSED-LOOP TRAJECTORY OF OIL STORED IN CELLS (IP) CONCENTRATION.

IV. CONCLUSIONS

It was performed the bifurcation analysis of continuous microalgae model for biodiesel production where it reveals multiplicity of steady states with stable and unstable fixed points moreover a strong fault in the prediction of the



bioreactor washed conditions. We have shown that, the proposed controller is able to provide adequate performance for regulation and tracking purposes for carbon source besides a higher production of total algal oil stored in cells is reached compared with the uncontrolled processes. Finally, we find that the model studied has a high sensitivity of the parameters S_0 , and k_m compared to the sensitivities due to other parameters studied, thus determining the value of the latter must be meticulously.

ACKNOWLEDGMENT

J.C. Figueroa-Estrada and H.I. Velázquez-Sánchez are very grateful with CONACyT for the financial support via a postgraduate scholarship and with CINVESTAV-IPN for supplying the research facilities to develop this work.

NOMENCLATURE

Symbol	***Meaning***	***Units***
f_t	Nitrogen and carbon mix feed	mL/h
f_1^{in}	Nitrogen rich feed	mL/h
f_2^{in}	Carbon rich feed	mL/h
g_0	Control gain	
g_1	Control gain	
k_m	Half saturation constant for oil production	g/mL
K_q	Half saturation constant of nitrogen quota for growth	g/mL
K_S	Half saturation constant of carbon source for growth	g/mL
K_π	Half saturation constant for oil production	g/mL
I_P	Total algal oil stored in cells	g/mL
q	Nitrogen quota	g/g
q_m	Minimum cell quota	g/g
S_0	Threshold substrate concentration	g/mL
S_1	Nitrogen source concentration	g/mL
S_1^{in}	Nitrogen source feed	mL/h
S_2^{in}	Carbon source feed	mL/h
u	Control action	
V_R	Total reaction volume	mL
x	Functionally active biomass concentration	g/mL
$Y_{x/S}$	Biomass substrate yield	
$Y_{p/S}$	Product substrate yield	
$Y_{q/x}$	Biomass to substrate quota yield	
α_1	Specific velocity of biomass growth	
α_2	Specific velocity of nitrogen consumption	
α_3	Specific velocity of microalgae oil production	
μ_m	Maximum growth rate	1/h
ρ_m	Maximum uptake rate	1/h
π_m	Maximum oil production rate	1/h
ξ	Carbon source concentration	g/mL
$\xi_{sp} = S_{2,sp}$	Carbon set point	g/mL

REFERENCES

[1] K. Surisetty, H. Hoz Siegler, W. McCaffrey and A. Ben-Zvi, "Robust modeling of a microalgal heterotrophic fed-batch bioreactor", *Chemical Engineering Science*, vol. 65, no. 19, pp. 5402-5410, 2010.

[2] F. Ma and M. Hanna, "Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1", *Bioresource Technology*, vol. 70, no. 1, pp. 1-15, 1999.

[3] P. López Pérez, V. Peña Caballero, B. Ruiz Camacho and R. Aguilar López, "Increasing of lipid productivity in microalgae cultures via dynamic analysis and closed-loop operation", *Eur. Chem. Bull.*, vol. 6, no. 4, pp. 145-150, 2017.

[4] Y. Sharma, B. Singh and S. Upadhyay, "Advancements in development and characterization of biodiesel: A review", *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2355-2373, 2008.

[5] F. Malcata, "Microalgae and biofuels: A promising partnership?", *Trends in Biotechnology*, vol. 29, no. 11, pp. 542-549, 2011.

[6] J. Quinn, L. de Winter and T. Bradley, "Microalgae bulk growth model with application to industrial scale systems", *Bioresource Technology*, vol. 102, no. 8, pp. 5083-5092, 2011.



Bicialimentadores para sistemas sustentables.

S. Alcántara Montes[1], A. M. González Sánchez[2], E. A. Pérez Hernández[2], G. D. Caloca Chávez[2].
[1]Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIME, Instituto Politécnico Nacional.
Ciudad de México, México
[2]Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Instituto Politécnico Nacional.
Ciudad de México, México
sammotion@yahoo.com.mx
americaglz@yahoo.com.mx
edsonaldair_perhez@hotmail.com
gabrielcaloca@hotmail.com

***Resumen*—Bicialimentadores para sistemas sustentables, es un sistema de conversión de energía, el cual es capaz de transformar la energía motriz del pedaleo de una bicicleta convencional a energía eléctrica, la cual es almacenada en un banco de baterías, construido a partir de la reutilización de celdas de Ion de Litio – 18650, para posteriormente ser utilizada en el sistema como bicicleta eléctrica, y/o ser empleada para suministrar energía a otros dispositivos o servicios tales como celulares, tabletas, iluminación pública, aparatos electrónicos del hogar, etc.**

Keywords* — *Baterías; Li-Ion; Bicicletas; Generadores; Sustentablidad

I. INTRODUCCIÓN

Bicialimentadores es un sistema funcional capaz de suministrar y/o alimentar dispositivos eléctricos o electrónicos, dicho objetivo se logra a través de la conversión de la energía mecánica a energía eléctrica empleando una bicicleta convencional con un generador incorporado y un sistema de almacenamiento de la energía proveniente de ésta.

Para el almacenamiento de la energía producida por el generador de la bicicleta, se emplea un "banco" (i.e. arreglo) de celdas electroquímicas cuya composición es la denominada Ion de Litio, y cuyo voltaje nominal de operación, como se muestra en [1], es de 3.7 Volts, y una capacidad promedio de 2.2 Amper/hora. Dado que el objetivo secundario del sistema es asistir en el pedaleo de una bicicleta convencional a través del uso de un motor eléctrico, cuyas características de operación son una tensión no menor a 36 Volts y 500 Watts de potencia requerida; el banco de celdas, según [2], deberá estar compuesto por arreglos del tipo 10 S – 6 P, es decir, un arreglo matricial de 10 celdas en serie y 6 segmentos en paralelo, cuyo suministro final es de 37 Volts y 13,200 mAh, con ello se puede retroalimentar la bicicleta de manera eléctrica, y cualquier dispositivo conectado al sistema a través de un inversor cuya tensión de corriente directa a la "salida" es de 5 Volts y hasta 2.1 Amperes, y cuyo valor de tensión de corriente alterna en la misma etapa es de 115 Vca, 60 Hz, destinados al suministro de cargas de bajo consumo en potencia.

Es importante resaltar que estos sistemas son para ayudar a ahorrar energía a los consumidores y principalmente para contribuir en el aprovechamiento de energías alternas. Los Bicialimentadores se podrán aprovechar en esencia de dos maneras: Directamente del sistema incorporado en la misma bicicleta, o en aparcamientos de bicicletas en donde serán instaladas los receptores de la energía eléctrica.

II. ELEMENTOS QUE CONSTITUYEN EL BICIALIMENTADOR.

Hoy en día, el uso de la bicicleta resulta un medio cada vez más común para desplazarse en las ciudades modernas, es por ello que alrededor del mundo se ha invertido en infraestructura y desarrollos que impulsen el uso de este vehículo amigable con el medio ambiente. Inversiones de países que buscan el desarrollo de rutas, infraestructura, así como en propuestas de diseño de bicicletas, han generado un gran cambio en la ideología y preferencia de sus habitantes por el uso de este transporte para moverse por el territorio.

En base a esto, es que se propone una alternativa que ayude a la generación de energía para sistemas sustentables.

Los elementos que constituyen al Bicialimentador son:

1. Bicicleta convencional.
2. Kit llanta-generador eléctrico:
3. Banco de baterías diseñado por el equipo de trabajo.
4. Inversor de corriente.
5. Unidad receptora de la energía almacenada, instalada en los aparcaderos.

La bicicleta convencional será modificada en su llanta delantera en función del kit llanta-generador. El banco de baterías fue creado especialmente para este sistema ya que se requieren características muy específicas. El inversor de corriente puede ser adaptado para las necesidades del medio donde se requiera, para fines de este trabajo se considera uno de consumo medio. La unidad receptora es un centro de descarga de la energía almacenada en el banco de baterías.

III. CRITERIOS DE SELECCION DE BATERIAS

El sistema de baterías recargables es la forma más antigua de almacenar energía eléctrica, el cual consiste en el almacenamiento de electricidad en forma de energía química.

En [3], se muestra que una batería está comprendida por una o más celdas electroquímicas, y cada celda consta de un líquido, pasta o electrolito sólido junto con un electrodo positivo (Ánodo) y un electrodo negativo (cátodo).

Durante la descarga, se producen reacciones electroquímicas en los dos electrodos generando un flujo de electrones a través de un circuito. Las reacciones son reversibles, permitiendo que la batería pueda recargarse aplicando una tensión externa a través de los electrodos. Los factores que influyen en el proceso de selección de celdas son útiles para no comprometer el desempeño de arreglos de celdas electroquímicas, como se explica en [4], parten de la definición de ciertos valores típicos e intrínsecos en dichas celdas. Estos valores típicos son estipulados por los fabricantes después de haber sometido una celda diseñada a una serie de pruebas en condiciones específicas, mismos que son:

- Voltaje nominal: Es el valor del voltaje típico de operación de la celda.
- Voltaje de carga: Indica un estado de carga de la celda del 100%, asimismo es el voltaje con el cual una celda debe ser recargada.
- Voltaje de descarga o corte: Indica un estado de carga de la celda del 0%, y comúnmente es referido al voltaje por encima del cual, la mayor parte de la capacidad de la celda ha sido entregada.
- Capacidad: Cantidad de corriente eléctrica que una celda puede proporcionar durante una hora hasta descargarse por completo, es decir, es una estimación de la cantidad de energía que una celda puede almacenar. Se presenta en ordenes de miliamperes-hora [mAh] y se define de la siguiente manera:

$$C = i \cdot t$$

- Autodescarga: Se define como la pérdida de capacidad útil de una celda debido a la acción de reacciones químicas internas de ésta.
- Tasa de autodescarga: Conocida convencionalmente como C, que por practicidad se denominará K con el fin de evitar una confusión con la capacidad (C). Se refiere a la tasa con la cual una celda está siendo cargada o descargada, es decir, la cantidad de corriente que una celda puede recibir o proporcionar de manera segura. Una tasa de descarga de 1K proporcionará una corriente con el valor de la capacidad de la celda en una hora. Lo cual puede ejemplificarse suponiendo que una batería tiene una capacidad de 2.2 Ah o 2200 mAh, con una tasa de descarga de 1K, dicha celda será capaz de proporcionar 2.2 Amperes por 1 hora sin comprometer la integridad de la misma. Sin embargo, si el valor cambia a 2K, la celda será capaz de proporcionar 4.4 Amperes por 0.5 horas, de igual manera sin comprometer la integridad de dicha celda.
- Ciclo: La descarga y carga posterior de una celda secundaria de forma que vuelva a su estado original.

Según la referencia [5], existen dos métodos para crear un arreglo de celdas. El primero es crear segmentos en serie, para después agregar segmentos en paralelo. El otro método consiste en primero crear segmentos de celdas en paralelo, para después agregar segmentos en serie. Cada método cuenta con ventajas y desventajas., el segundo método es uno de los más usados, debido a que los segmentos en paralelo están forzados a mantener un mismo voltaje, esto previene que exista flujo de corriente entre éstas debido a un desbalance de cargas, el cual es el factor principal de discriminación para el diseño de arreglos de celdas.

Un desbalance de cargas se crea cuando existe una o más celdas con un voltaje menor que el resto del segmento, al existir esta diferencia de potencial entre celdas, las que tienen un mayor potencial tendrán la tendencia de cargar las celdas de menor potencial, es decir, existirá un flujo de corriente hacia las celdas de menor potencial. Este fenómeno puede llegar a dañar el segmento o incluso a todo el arreglo.

Si se decide utilizar el método alterno, se deberán de implementar diodos de protección para evitar este flujo de corriente entre segmentos en serie. Otra ventaja del segundo método es que cada segmento se mantiene en un nivel de voltaje menor, permitiendo una manipulación más segura. Al utilizar el segundo método se deben de considerar los elementos a utilizar, el cableado y los conectores deben de ser capaces de manejar la corriente total que pueda proporcionar dicho arreglo.

La capacidad de las celdas es el segundo factor de discriminación para el diseño de arreglos de celdas, éste se considera cuando una de las celdas del arreglo posee un valor de capacidad menor al del resto de las celdas que lo conforman, puesto que la descarga se efectúa con mayor velocidad, llegando en un tiempo menor a su valor de voltaje de corte, forzando a que el arreglo deje de proporcionar las características eléctricas dispuestas. Esto mismo se presenta cuando la capacidad de las celdas se modifica, como consecuencia de los cambios de temperatura.

La caída inicial del voltaje es el tercer factor para la discriminación de celdas en el diseño de arreglos, lo cual es fundamentado cuando el voltaje de una celda a la cual no se le aplica una carga demandante de corriente, mantiene su voltaje dependiendo de su estado de carga, sin embargo, se considera que una caída de voltaje es significante al momento de aplicar dicha carga. En un circuito eléctrico cerrado existirá una caída de voltaje en la fuente (celda de Ion de Litio - 18650 para el caso de estudio) debido al flujo de corriente eléctrica. La existencia de una caída de voltaje igual o mayor al 10% del voltaje de dicha celda, es un indicio de que ésta es deficiente.

IV. Diseño de banco de baterías.

En la Fig. 1, se observa que, al conectar varias celdas en serie, el voltaje total de la batería será la suma de los voltajes individuales de cada celda. Sin embargo, la capacidad total de dicha batería será aquella de una sola celda. A este arreglo se le denomina 3S1P debido a que dicho arreglo está compuesto de tres celdas conectadas en serie y cada segmento (conjunto de celdas en serie o paralelo) está conformado por 1 celda).

En la Fig. 2, se observa que el voltaje se mantiene como si fuera solo una celda, y la capacidad total es la suma de las capacidades individuales. Para este caso se le denomina al arreglo como 1S3P, ya que es 1 solo segmento, comprendido de 3 celdas conectadas en paralelo.

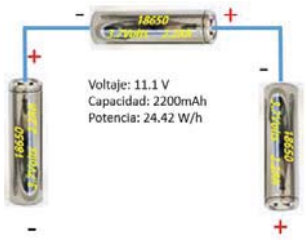


Figura #1.- Arreglo de celdas electroquímicas tipo Serie.

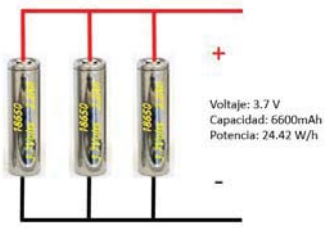


Figura #2.- Arreglo de celdas electroquímicas tipo Paralelo

Como se muestra en [5], de esta manera, es posible determinar por inspección, las aplicaciones que requieran una cantidad específica de tensión o intensidad de corriente eléctrica pueden ser suministradas a partir de arreglos de celdas aproximando (i.e. escalando) las cantidades que anteriormente se mencionan. Así mismo cabe destacar que para ambos casos la capacidad con respecto a la potencia se mantiene.

Tomando en consideración que el arreglo de baterías diseñado es construido a partir de celdas cuyas características no provienen directamente del fabricante, es decir, son reutilizadas, dichas características (i.e. capacidad, ciclos de vida, etc.) pueden llegar a verse afectadas por su previo uso; por tal motivo se establecen los siguientes factores de discriminación, los cuales permiten discernir, las celdas cuyas características son relativamente óptimas para ser consideradas en el diseño de un arreglo.

Además de los factores mencionados anteriormente como lo son: la caída inicial de voltaje, capacidad y desbalance de cargas. Surgen dos factores extra que deben de ser tomados en consideración.

- Temperatura de Carga: Hace referencia a que si la celda al ser cargada, tiene un incremento considerable en su temperatura, es recomendable descartarla ya que esto nos indica que la celda no se encuentra en buen estado y esto puede deberse a un aumento de la resistencia interna de la celda, experimentando el fenómeno del Efecto Joule como un proceso de transformación energética irreversible, su desgaste por el uso continuo, el término de sus ciclos de vida útil, entre otros.
- Estabilización de Voltaje de Carga: El voltaje de carga como antes se menciona es de 3.7 Volts. Es recomendable que la celda entre en un estado de "reposo" y que ésta no baje de 3 Volts para efecto de agrupar celdas de voltajes similares y que no exista el fenómeno de Desbalance de Cargas.

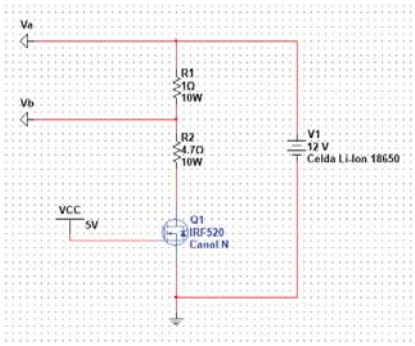
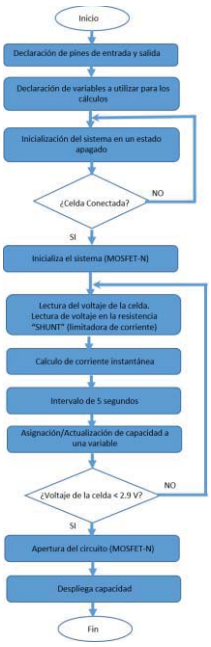


Figura 3.- Circuito para la estimación de capacidad en la celda de Ion de Litio – 18650

Para la selección de las baterías que integran el banco, se creó un programa en lenguaje C como parte del algoritmo de selección.

A continuación, se presenta el diagrama de flujo del programa que calcula la capacidad total de una celda de Ion de Litio – 18650.



V. DEL ALMACENAMIENTO AL APROVECHAMIENTO ENERGETICO.

En el mundo se fabrican más de 100 millones de bicicletas al año, cantidad altamente superior al número de automóviles. Sin embargo, únicamente en los países desarrollados son tomadas en cuenta como medio de transporte, dándoles a estas la misma prioridad en la planeación y desarrollo de la infraestructura vial que a los automóviles, camiones y autobuses.

Al hablar de infraestructura vial para las bicicletas, se hace referencia a las conocidas ciclovías, espacios reservados para el tránsito seguro de usuarios de bicicletas, pudiendo ser ubicadas por un lado de las calles, en camellones, entre otras opciones.

México es un país que ha intentado estar a la vanguardia en el ámbito de medios de transporte, y en este caso no es la excepción, si bien en algunos casos no han resultado de la manera que se esperaba, se ha mantenido la intención de apoyar en el desarrollo de proyectos que mejoren la infraestructura vial del país. En cuanto al desarrollo vial correspondiente a las bicicletas destacan tres ciudades entre las demás, la Ciudad de México, Guadalajara y León.

Bicialimentadores es pensado como un medio de transporte de uso cotidiano, permitiendo al usuario la asistencia en el pedaleo de una bicicleta convencional a través del uso de un motor eléctrico. Como caso de estudio se tiene la Ciudad de México que cuenta con cerca de 25,000 ciclista por mes, solo en el sistema de Ecobici de esta ciudad. Pensando en la conversión de las bicicletas convencionales de dicho sistema a Bicialimentadores y con la instalación de las unidades receptoras de descarga de la energía de nuestro sistema en los aparcaderos, podemos vislumbrar un reguardo de energía altamente significativo, con el cual se pueden iluminar parques y vialidades aledaños a los aparcaderos, contribuyendo al ahorro energético convencional, por una alternativa en el aprovechamiento de energías alternas.

VI. CONCLUSIONES.

Es posible de manera práctica realizar el proyecto propuesto ya que a la fecha es la estructura de un proyecto a concluir.

Si en los demás países de tomarán acciones como estas, se daría solución a problemáticas como la contaminación, el tráfico.

VII. AGRADECIMIENTOS.

Agradecemos al Instituto Politécnico Nacional, a la Sección de estudios de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica Unidad Zacatenco por el apoyo brindado.

VIII. REFERENCIAS

[1] D. Linden, T. B. Reddy, “Handbook of Batteries”, 3ra edición. McGraw-Hill: E.U.A. 1995, pp.3-16.

[2] T. Reddy, “Management and design of electrochemical batteries”, 2da edición. McGraw-Hill: E.U.A. 2010, pp: 30-36.

[3] C. A. Vincent, “Modern Batteries: An introduction to Electrochemical Power Sources”, 2da edición. McGraw-Hill: E.U.A. 1997, pp: 105-111.

[4] Acosta J.J., Favilla P.C., Schvezov C.E. y Collet Lacoste J.R. (2011). “Caracterización eléctrica de celdas de Litio-Ion”. Tercer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía – HYFUSEN.

[5] S.Alcantara, A. González, E, Pérez, G. Caloca, (2016) “Capacity Testing Algorithm for the 18650 Lithium - Ion Cell”. Octavo Congreso de Ingeniería Electromecánica y de Sistemas – CIIES.

An experimental and kinetic modeling study of biodiesel production via microalgae isolated from seawater

D. J. Hernández Melchor, B. Camacho Pérez
A5 Químico-Biológicas
Universidad Tecnológica de Tecámac
Tecámac, Estado de México
dulcejazz@hotmail.com

A. Hernández-Hernández, O.F. Fernández Lozada, P. A. López-Pérez

Escuela Superior Apan
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Apan, Hgo México
save1991@yahoo.com.mx

***Abstract*— Nowadays, there is an international trend towards finding low to zero carbon emitting energy sources, such as biofuels. Commercial-scale cultivation of microalgae typically has been developed in outdoor ponds, but one of the more active areas of research in the field of microalgal biofuels is the design of photobioreactors (PBR's) in closed systems for native algae cultivation (consortia). The aim of this study was to isolate, screening and identify microalgae (consortium) that have the potential to produce storage lipids and design a laboratory scale process for the culturing of microalgae for biodiesel production. Microalgal samples were collected from seawater around beach Tecolutla, Veracruz (Gulf of México), México. After initial screen, it was established and used as inoculum for PBR operation. The consortium was cultivated in lab-scale system of PBR configuration having 5L working volume. The average oil yield during different climatic conditions varied between 20-50 % (w/w) of dry biomass. The lipids extracted were analyzed by Gas Chromatography (GC) techniques. The consortium showed greater than 80 % nitrate removal. The consortium showed average relative lipid content 29%. Average relative fatty acid profile showed 29% yield of palmitic and 7% yield of steric acid. For the above process, a novel kinetic model for biodiesel production was proposed and experimentally confirmed. The mathematical model developed can be used for optimization and control purposes.**

Keywords*— *Renewable energy; environmental microbiology;; gas chromatography; fatty acid analysis.

I. INTRODUCTION

Some authors show that the rate at which oil is being consumed is much faster than the rate at which new re-serves are discovered, therefore, the supply of oil will no longer be able to meet global demand, causing a price increase and an economic recession. In addition, there is an international trend towards finding cleaner fuels and new sources of energy low carbon, such as biofuels [1-3].

Commercial-scale cultivation of microalgae typically has been developed in outdoor ponds, but one of the more active areas of research in the field of microalgal biofuels is the design of photobioreactors (PBR's) in closed system for native algae cultivation (consortia). PBR's are engineered devices that typically isolate the microalgal cell culture from the environment ("closed system"), allowing greater control over contamination by unwanted organisms, heat and mass transfer, and cultivation conditions [4].

Microalgae have recently received more and more attention in the frameworks of CO_2 fixation and renewable energy. Microalgae culture begins to emerge as a better option to obtain biodiesel since could accumulate much higher oil content than those of agricultural oleaginous crops (near to 80% and approximately 10%, respectively and in the best scenarios for both due to their higher photosynthetic efficiency, higher biomass production and faster growth as compared to other energy crops and they do not require the use of crop area, as can be grown in deserted areas or intensively in bioreactors, moreover some cultures strategies (that depends of microalgae type) only require water (less than land crops for irrigation) and atmospheric CO_2 coupled with sunlight. Indeed microalgae appear as a strong candidate to satisficed the existing demand for fuel in addition some investigations about the employed microalgae for wastewater treatment coupled to biodiesel production are carried out [5-7].

The aim of this study was to isolate, screening and identify microalgae that have the potential to produce storage lipids and design a laboratory scale process for the culturing of microalgae for biodiesel production. Microalgal samples were collected from seawater in around beach Tecolutla, Veracruz (Gulf of México), México. After initial screening, it was established a consortium that was used as inoculum for PBR operation. The consortium was cultivated in lab-scale system of PBR configuration having 5L working volume. The effect of abiotic conditions on biomass growth was determined. The average oil yield during different climatic conditions varied between 20-50 % (w/w) of dry biomass. The lipids extracted were analyzed by Gas Chromatography (GC) techniques. The isolated strains showed greater than 90 % nitrate removal. The lipids extracted were analyzed by Gas Chromatography (GC) techniques. The consortium showed greater than 80 % nitrate

removal. The consortium showed average relative lipid content 29%. Average relative fatty acid profile showed 29% yield of palmitic and 7% yield of steric acid. For the above process, a novel kinetic model for biodiesel production was proposed and experimentally confirmed. The mathematical model developed can be used for optimization and control purposes.

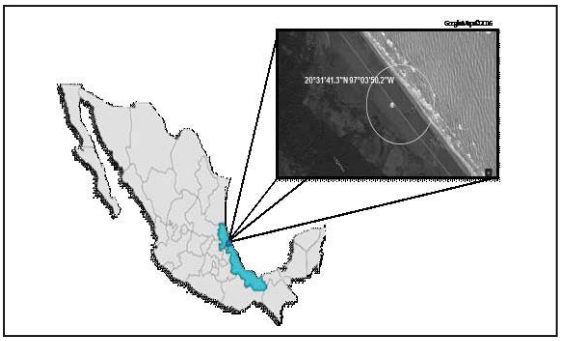
II. METHODOLOGY

A. *Bioprocess models*

A commonly proposed process for producing microalgal biodiesel consists of four major steps: (1) cultivate microalgae under controlled illumination in closed systems, followed by optimizing the growth conditions to favor lipid production; (2) harvest, dewater, and dry the microalgal biomass; (3) lyse the cells to gain access to the lipids and extract them from the cell mass; and (4) chemically convert the acyl-glycerides to acyl esters and refine them into biodiesel.

The samples were collected from different seawater in around beach Tecolutla, Veracruz (Gulf of México), México. They conducted two microbial growth kinetics in photobioreactors type bubble column of 5 L in batch culture under the same operating conditions (amount of light and photoperiod) mentioned above, using a 25% inoculum in each photobioreactor biomass growth spectrophotometrically at 680 and 750 nm was evaluated for 96 hr. in each of the bioreactors with culture media (BG_{11}).

Fig. 1. Location of samples: 20°31'41.3"N 97°03'50.2"W



B. *Model equations*

The goal of the recently emerging interest in modelling of biological processes is to understand and describe quantitatively the dynamics of living cells. In order to attain this purpose, new experimental procedures and modelling techniques are needed to generate and analyses relevant biological data. The kinetic modeling is an important aim in the bio-chemical reaction engineering in order to design, optimize, operate and control bioreactors[7].

The macroscopic models, i.e. phenomenological models describing the dynamic evolution of a few macroscopic components (e.g. main substrates, microorganisms, products of interest). Indeed, such models are more often used for engineering tools, for control and state observation; they allow limiting the number of state variables and parameters, they avoid numerous expensive sensors and identifiability problems [8]. Consider a biological system described by a set of state variables, i.e. the concentrations of substrates, metabolic products and microorganisms in the extracellular solution. In a batch bioreactor, the process dynamics can be described by the following model:

$$\frac{dx(t)}{dt} = K\Gamma(x(t)) \tag{1}$$

Where

$x \in \Re_+^n$ States, is the vector of concentration

$K \in \Re_+^{n\,x\,m}$ are the corresponding stoichiometric coefficients matrix (m < n)

$\Gamma_i \in \Re_+^n$ is the vector of reaction rates kinetic term

$t \in \Re_+$ Time

$$\Gamma(x(t)) = \mu(t)\,x(t) \tag{2}$$

Here $\mu(t)$ is the specific growth rate, which is a function of the concentrations; ethanol, acetic acid, microorganisms, glucose, among others. Such reaction rates vary with time and are usually influenced by many physicochemical and biological environmental factors like substrate, microorganisms and product concentrations as well as pH, temperature, dissolved oxygen concentration or various microbial growth inhibitors. Actually there exists no systematic rule in order to determine the best model. Moreover, the identification of their biological parameters can be time-consuming. Indeed, these structures are nonlinear and, in most cases, non-linearizable.

$$\frac{dx(t)}{dt} = K\Psi(x(t)) \tag{3}$$

In proposed model is schematized the formation rate equations of microorganisms, ethanol, acetic acid and glucose as temperature function.

The balances are:

Acetate mass balance (A):

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y}\varphi_1 A \tag{4}$$

Nitrogen mass balance (N_2):

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{\mu_{max}}{Y}\varphi_1 A \tag{5}$$

Biomass Balance (X):

$$\frac{dX}{dt} = \mu_{max}\varphi_1 A - k_d\ X \tag{6}$$

Lipid mass balance (B):

$$\frac{dB}{dt} = \alpha\frac{dX}{dt} + \beta X \tag{7}$$

Here

$$\varphi_1 = \left(1 - \frac{X}{k_{X_1}}\right)^{\alpha}\left[\frac{N_2}{k_S + N_2}\right]\left[\frac{B}{k_B + B}\right] \tag{8}$$

$\mu_{max,\,j}$ = maximum specific rate for j concentrations, Y = yield constant, Y_P = product yield constant, k_s = Monod saturation constant for Nitrogen, k_{xl} = inhibition constant for Biomass

Table 1

Classified the mode of product formation in terms of its relationship with microorganism growth[a]			
Type	***Relationship***	***Parameters***	
		α	β
I	Product formation was connected to microbial growth	0	≠0
II	Product formation was partially connected to microbial growth	≠0	≠0
III	Product formation was unrelated to microbial growth	≠0	0

[a] Gaden (2000)

C. *Determination of kinetic parameters. Levenberg–Marquardt optimization approach*

Nonlinear regression was used based on the Levenberg-Marquardt least squares minimization algorithm, which is a hybrid of the Gauss-Newton and the steepest descent methods. Equations (6)-(15) were used for the parameter fitting with the following initial conditions: B_0: 0, A_0: 400, X_0:21, N_0: 240. The Model-Maker® software (based on Levenberg–Marquardt optimization approach) was used for the non-linear fitting data. The performance of the proposed mathematical model was statistically evaluated using the dimensionless coefficient of efficiency (8).

$$\Pi = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left[\left|\Pi(t_i) - \vartheta(t_i)\right|\right]}{\sum_{i=1}^{N}\left|\vartheta(t_i) - \vartheta^*\right|} \tag{8}$$

III. Results and Discussion

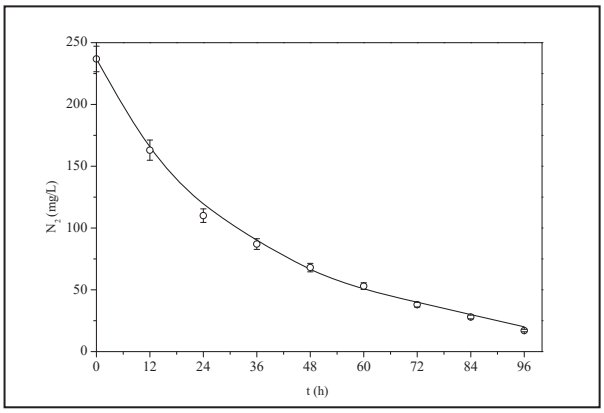


Fig. 3. Biomass, comparison between experimental data (Symbol) and model prediction (—).

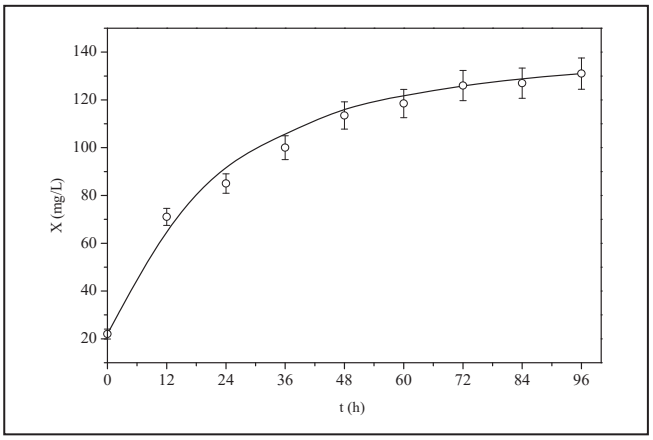


Fig. 4. Acetate, comparison between experimental data (Symbol) and model prediction (—).

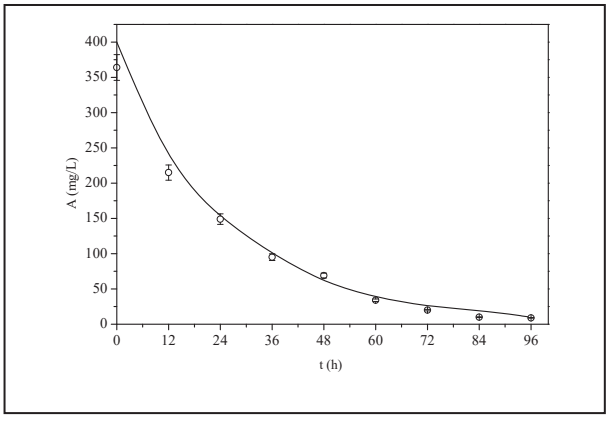
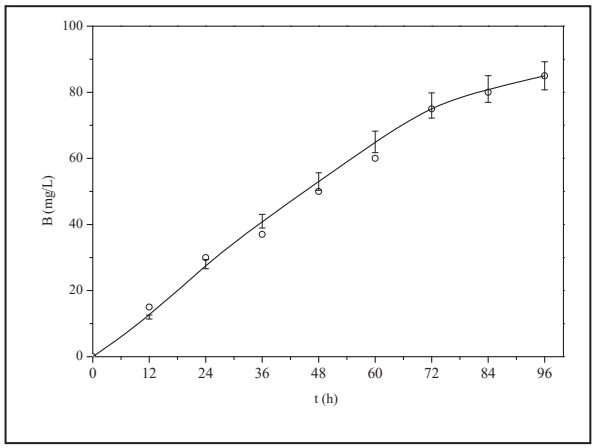


Fig. 5. Lipid, comparison between experimental data (Symbol) and model prediction (—).

Fig. 2. Nitrogen removal, comparison between experimental data (Symbol) and model prediction (—).



Nitrogen removal was observed using batch culture media. The experimental and simulated results are presented in Figures 2 to 5, together with the predictions of the model using the values of the parameters. Numerical simulations were carried out using MATLAB™ library 23 ODE. The parameter values were determined by non-linear regression employing the Model maker™ software . It is recommended therefore use (Π) in lieu of correlation-based measures to provide a relative assessment of model performance. This statistics used absolute values rather than squared differences (as in their originally specified counterparts). Interpretation of correlation-based measures 0.982 indicates that the model explains 98.2% of the variability in the observed data. With the indices of agreement, any value (accepting 0.0 and 1.0) is difficult to interpret because of its physical meaning. The maximum lipid concentration was about 90 mg/L.

5. Conclusions

Analysis of samples revealed that *Chlorella sp.*, *Scenedesmus sp.*, and *Nitzschia sp.*, were the more predominant microalgae. The model considers the inhibitory effect, nitrogen on biomass yield and total lipids. The mathematical model developed can be used for optimization and control purposes

ACKNOWLEDGEMENTS

López-Pérez, P.A. is grateful for the support of "Apoyo a la Incorpo-ración de Nuevos PTC 2015, F-PROMEP-39/Rev-04, SEP-23-005

References

[1] N. Uduman, Y. Qi, M. Danquah, G. Forde, and A. Hoadley, "Dewatering of Microalgal cultures: A Major Bottleneck to Algae-based Fuels", J. Renew. Sustain. Energy 2010, vol. 2, pp. 012701

[2] A.C. Pinto, L.L.N. Guarieiro, M.J.C. Rezende, N.M. Ribeiro, E.A. Torres, and W.A Lopes, #Biodiesel: An Overview", J. Braz. Chem. Soc. 2005, vol. 16(6b), pp. 1313-1330.

[3] B. Liu, and Z. Zhao, "Biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous microbial biomass", J Chem Technol Biotechnol, 2007, vol. 82, pp.775.

[4] P. A. López Pérez, R. Maya Yescas, R. V. Gomez Acata, V. Peña Caballero, and R. Aguilar López, "Software sensors design for the simultaneous saccharification and fermentation of starch to ethanol" Fuel, 2013, vol. 110, pp. 219

[5] K. Surisetty, HD. Siegler, W.C.McCaffrey, A. Ben-Zvi, "Robust modeling of a microalgal heterotrophic fed-batch bioreactor" Chem. Eng. Sci. 2010 vol. 65, pp. 5402.

[6] W. Du, W. Li, T. Sun, X. Chen, and D. Liu, "Perspectives for biotechnological production of biodiesel and impacts" Appl. Microbiol. Biotechnol. 2008, vol.79 pp.331.

[7] P. A. López Pérez, V. Peña Caballero,B. Ruiz Camacho, and R. Aguilar López, "Increasing of lipid productivity in microalgae cultures via dynamic analysis and closed-loop operation", Eur. Chem. Bull. 2017, vol. 6(4) pp. 145-150.

[8] D. Dochain, "State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial", J Process Control, 2003, vol. 13, pp. 801-818.

[9] E.L. Gaden, "Fermentation process kinetics", Biotechnol Bioener. 2000 vol. 67, pp. 629–635.

Aprovechamiento de residuos sólidos orgánicos para la obtención de biogás mediante un sistema de biorreactores en fase sólida

C. A. Mendoza Vázquez[1]. E. J. Galindo Perez[2]., A. Chacalo Hilu[1]. , F. García Franco[2] y B. E. Chávez Sandoval[1]*
1 Departamento de Energía, UAM-Azcapotzalco, Ciudad de México, México
2 Departamento del Hombre y su ambiente, UAM-Xochimilco, Ciudad de México, México

*blanchavez29@gmail.com

Resumen— La digestión anaerobia es un proceso bastante conocido y en la actualidad posee una amplia aplicabilidad en el mundo como opción para el tratamiento de los residuos sólidos y así reducir la contaminación en suelos. En este trabajo se realizó una descripción general de los procesos microbiológicos que ocurren, plasmando las etapas metabólicas de la digestión y los grupos de microorganismos que intervienen en cada una, así como también los parámetros físicos químicos que influyen en la eficiencia del proceso. Resaltan en este análisis el efecto del pH, la temperatura, la composición del sustrato, la fitotoxicidad y el balance de nutrientes, los inhibidores y estimuladores del proceso, entre otros aspectos de importancia. Se plantean además las ventajas y desventajas del proceso, así como los costos de la construcción de los biorreactores para un análisis de viabilidad del proyecto, también se realiza el análisis de los subproductos del tratamiento y las características más importantes de los mismos, al terminar el proceso de digestión anaerobia obtuvimos producción de Metano CH_4 y composta mediante la degradación de los residuos sólidos de la UAM Azcapotzalco usando dos diferentes tipos de biomasa (Estiércol de vacuno y de rumiante).

Palabras clave—Digestión anaerobia; Cinetica; metanogénesis; termófilo;biogás.

I. INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico, la modificación del modus vivendi de la población y el incremento en la demanda de los servicios, han superado la capacidad de manejo de los residuos sólidos urbanos que genera la sociedad. En la actualidad, en México se recolectan 117,500 toneladas diarias de residuos sólidos urbanos de los cuales el 53% son orgánicos [1]. Aunado a esto, el tratamiento de estos residuos sigue siendo insuficiente; pues un estudio del INAFED realizado en 2005, contabilizó 61 plantas de compostaje, que operan o que hubieran operado en algún momento en la zona centro en México[2].

Las características de las plantas de compostaje son muy diferentes entre sí, por lo tanto no hay datos confiables del manejo de este tipo de residuos. Sin embargo, puede decirse que el tiempo de producción de la composta reportado, varía entre tres y seis meses. La alternativa de compostaje a cielo abierto presenta dos grandes desventajas, se requiere una gran extensión de superficie y el tiempo de degradación es bastante largo, además puede ocasionar gran contaminación en el suelo y los cuerpos de agua, provocado principalmente por los lixiviados generados durante este proceso de composteo ya que muchos sitios de disposición final en México operan violando las leyes ambientales[3]. La digestión anaeróbica consiste en la oxidación biológica de la materia orgánica mediante microorganismos específicos en ausencia de oxígeno molecular. Como consecuencia de este proceso, la materia orgánica se transforma por un lado en productos estables e inertes, y por el otro, en biogás (principalmente metano y dióxido de carbono), ambos productos con un valor energético considerable[4].

La degradación anaeróbica es un proceso complejo en el que intervienen diferentes grupos microbianos de manera coordinada y secuencial, para transformar la materia orgánica presente en los lodos hasta los productos finales del proceso. Los biorreactores en fase sólida permiten la degradación de los residuos orgánicos en menor tiempo y no requieren grandes extensiones de suelo. La característica esencial de la fermentación sólida es el crecimiento de los microorganismos

sobre un sustrato insoluble sin una fase libre, variando el nivel de humedad del 30 al 80%[5]. Este tipo de fermentación ofrece una serie de ventajas económicas sobre los procesos convencionales de fermentación sumergida para la obtención de productos de alto valor agregado, tales como la obtención de bioetanol, enzimas, antibióticos, hongos comestibles, ácidos orgánicos, aminoácidos, pigmentos, metabolitos secundarios entre otros[6].

En todo proceso hay un sistema donde se forman los productos. En este caso donde se lleva a cabo la fermentación se llama "biorreactor" el cual puede definirse como "un recipiente que mantiene un ambiente biológicamente activo". En algunos casos, un biorreactor es un sistema en el que se lleva a cabo un proceso químico que involucra sustancias bioquímicamente activas, derivadas de determinados organismos, el cual proporciona las condiciones adecuadas de operación para que él microorganismo produzca el compuesto bioactivo deseado. El diseño de biorreactores para la fermentación en medio sólido, ha avanzado lentamente en la última década debido a problemas de operación, fenómenos de transporte y escalamiento, por lo que es un área de la biotecnología que se encuentra en un estado de intenso desarrollo[7].

Los biorreactores son los equipos donde se realiza el proceso de cultivo, también comúnmente denominado *fermentador*; sea en estado sólido o líquido. Su diseño debe ser tal, que asegure homogeneidad entre los componentes del sistema y condiciones óptimas para el crecimiento microbiano y la obtención del producto deseado. Es de suma importancia tomar en cuenta los problemas de transferencia de calor y oxígeno sobre la cama de sustrato, los cuales dependen de las características de la matriz que se esté utilizando para la fermentación. Este es uno los principales factores que afectan el diseño y las estrategias de control[8].

A. El biogás como recurso energético

El biogás se genera por la digestión o degradación de materia orgánica mediante la acción de microorganismos (bacterias metanogénicas), en un proceso anaeróbico, es decir, en ausencia de oxígeno molecular. Está compuesto, fundamentalmente, por metano (CH_4), que varía aproximadamente entre 50% y 70%, y dióxido de carbono (CO_2), que varía entre 30% y 40%, a lo que se agrega la presencia de otros gases con porcentaje inferiores a 1%. La mayor o menor proporción de estos elementos dependerá del tipo de materia orgánica y de cómo se genera [9]

B. Biorreactores para la producción de biogás

La producción del biogás por lo general se lleva en reactores llamados biodigestores anaerobios o también biorreactores. Es una cámara hermética sellada que degrada la materia orgánica. Se compone de tres cámaras: cámara afluente, cámara de digestión y cámara del efluente. Estos reactores pueden operar de manera intermitente, semicontinua y continua.

C. Tiempo de retención del biogás

Un parámetro muy importante que nos indicará la cantidad de biogás que se producirá, es el tiempo de retención (TR), representado por el tiempo óptimo que el sustrato permanece en el reactor, Es el lapso (en días) durante el cual la carga alimentada permanece en el biorreactor y es el tiempo necesario para la digestión del material orgánico a la temperatura de operación del digestor. El TR es inversamente proporcional a la temperatura. Si la cantidad de residuos producidos diariamente es mayor que la capacidad de diseño se reducirá el tiempo de retención disminuyendo la producción de biogás y si es menor, la población bacteriana disminuirá por la falta de alimento[10].

D. Microorganismos productores de metano

Los microorganismos metanogénicos pueden ser considerados como los más importantes dentro del consorcio de microorganismos anaerobios, ya que son los responsables de la formación de metano y de la eliminación del medio de los productos de los grupos anteriores, siendo, además, los que dan nombre al proceso general de biometanización[11].

E. Origen del metano

Se estimó que las emisiones antropogénicas mundiales de metano en 2010 fueron equivalentes a 6.875 millones de toneladas métricas de CO_2 ($MMTCO_2$). Aproximadamente el 50% de estas emisiones provinieron de cinco fuentes identificadas por la Iniciativa Global de Metano (GMI): agricultura, minas de carbón, vertederos, sistemas de petróleo, gas natural y aguas de desecho (Fig. 1)[12].

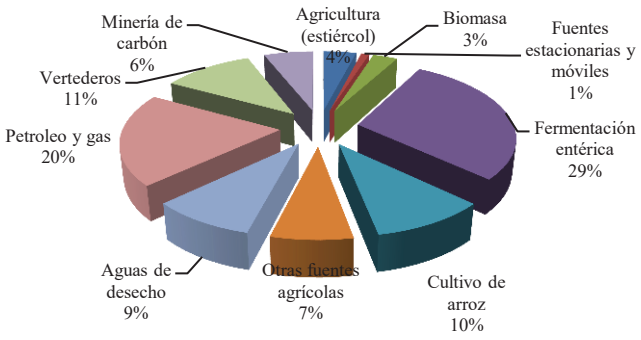


Fig. 1.- Orígenes del metano

F. Usos del biogás

Tiene diferentes usos el biogás que se produce a partir de residuos sólidos tales como: calefacción domiciliar e industrial, generación de electricidad, purificación a gas natural (renovable), uso en vehículos, en Suecia se usa en trenes, el lodo se puede usar como fertilizant (Fig. 2)[13].

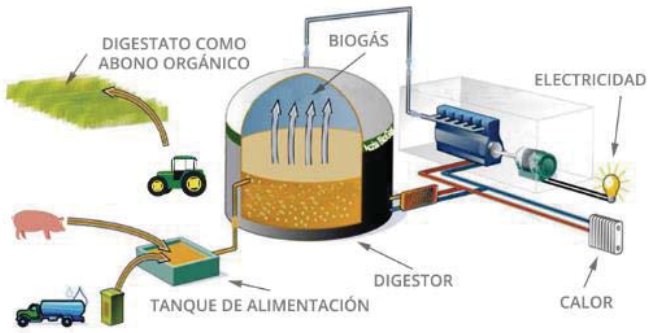


Fig. 2.- Usos del biogás

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el diseño del sistema de biorreactores en fase sólida, se utilizaron dos tramos de tubería 2 m c/u de ½ pulgada de diámetro, la cual sirvió para la recolección del biogás. El diseño contempló: dos biorreactores (recipientes de capacidad de 200 L cada uno). Durante el montaje se llenaron al 80% de su capacidad (20% restante es para la generación del biogás) con residuos de poda de la UAM Azcapotzalco, aserrín, estiércol de vaca y borrego (Fig. 3).

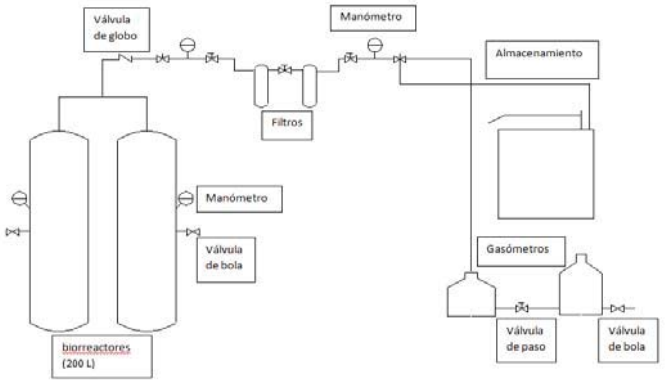


Fig. 3.- Diagrama del montaje de los biorreactores

A. Parametros fisicoquímicos

Como consecuencia de las interacciones físicas, químicas y biológicas que pueden darse entre los componentes de una mezcla, es importante caracterizarlas a lo largo del proceso de biodigestion.

1) Conductividad eléctrica

Para la conductividad eléctrica se pesaron 100 gr de muestra y se molió en la licuadora. A continuación se pesaron 10 gr de muestra molida y se colocó en un vaso de precipitados junto con 10 ml de agua destilada, posteriormente se colocó en el agitador magnético por 30 min; pasado este tiempo de agitación se dejó reposar por 15 min y el sobrenadante obtenido se pasó a la probeta para medir la corriente eléctrica. Esto en las tres muestras: inicial, intermedia y final con un conductimetro (Tabla 1). Cabe mencionar que el equipo fue calibrado con anterioridad[14].

Tabla 1.- Conductividad eléctrica de las muestras inicial, intermedia y final.

Parámetro	Inicio ± σ	Intermedio ± σ	Final ± σ
Conductividad [µs/cm^2]	1874.33±4.71%	620.33±8.21 %	573.33±0.98%

2) Matería orgánica

Para determinar la materia orgánica; se colocó 1 gr de muestra molida inicial, intermedia y final en crisoles con peso constante por duplicado. Se metieron a la mufla a 550 °C por 3 horas, se pasaron al desecador y se pesaron, la diferencia del peso inicial y final es el resultado de materia orgánic (Tabla 2)[15].

Tabla 2.- Materia orgánica de las muestras inicial, intermedia y final.

Muestra	Peso contaste de crisoles (g)	Mas 1 gramo de muestra (g)	Peso después de la mufla (g)	Diferencia (g)	Materia orgánica (g)
inicial	**32.63**	**1.09**	**33.72**	**1.08**	**86.18**
	22.02	**1.00**	**23.02**	**1.00**	**84.56**
	33.30	**1.00**	**34.30**	**1.00**	**83.97**
intermedia	**31.95**	**1.00**	**32.95**	**1.00**	**70.66**
	32.65	**1.02**	**33.68**	**1.02**	**78.23**
	25.12	**1.05**	**26.17**	**1.05**	**80.19**
final	**35.98**	**1.01**	**36.99**	**1.01**	**98.06**
	33.95	**1.00**	**34.95**	**1.00**	**94.95**
	22.57	**1.01**	**23.59**	**1.01**	**87.53**

3) Determinación de Nitrógeno total

Para determinar el nitrógeno, se colocó 1 gr de muestra con aireación en el matraz Kendall de 100 ml. Para la fase de digestión se le agregaron 3 gr de sulfatos, 8 ml de ácido sulfúrico ($H_2SO_{4)}$, se agitó suavemente hasta que la muestra y los reactivos se mezclaron perfectamente, se colocaron en el equipo Kendall hasta que el contenido del matraz se aclarara o presentara un color verde grisáceo o paja transparente; prosiguió la fase de destilación en la cual se agregaron 22 ml de agua destilada, 17 ml de NaOH al 50% y en un matraz Erlenmeyer se colocaron 25 ml de ácido bórico ($H_3BO_{3)}$ al 2%, más 2 o 3 gotas del indicador de verde de bromocresol-rojo de metilo, se conectó el matraz Erlenmeyer al destilador, la punta del destilador estaba sumergida en el ácido, se dejó hervir hasta que se destilaron aproximadamente 30 ml, posteriormente se procedió a la titulación del destilado con H_2SO_4 0.5 N, hasta que el color azul viró a verde (Tabla 3)[16].

Tabla 3.- Concentración de nitrógeno total.

Muestra	Titulación con ácido sulfúrico (ml)
testigo	0
inicial	B 0
	M 17.1
final	B 32.2
	M 1

Nitrógeno total en porcentaje

$$\%Nt = \frac{A - B)\cdot x\ N\ x\ 0.014\ x\ 100}{M} \quad (1)$$

Donde:

A =Volumen de ácido sulfúrico (0.05 N) empleado en la titulación de la muestra
B= Volumen de ácido sulfúrico (0.05 N) empleado en la titulación del blanco
N =Normalidad del ácido sulfúrico.
M = Masa de la muestra, en gramos ρ =1,44 g/cm³
0.014 =Miliequivalente del nitrógeno
100 = Para expresar el resultado como porcentaje

4) Determinación de nutrientes (N,P y K)

Para el análisis de Nitrógeno (N), Fósforo (P) y Potasio (K), se agregaron 2 gr de la muestra con aireación molida a 7.5 ml de solución extractora, se agito por 1 minuto y se dejó reposar 5 min tomando el sobrenadante; se colocó 2.5 ml para N, 2.5 ml para P y 0.5 ml para K en cada tubo de ensayo se le agrego el sobre correspondiente a cada tubo, después se agitó 30 segundos y se dejó reposar el mismo tiempo y se comparo con las tablas de color de Hanna para determinar la cantidad de nutrientes presentes en nuestra composta (Tabla 4).
[17]

Tabla 4.- Concentración de nutrientes.

Nutriente	Contenido
Nitrógeno	Bajo
Fósforo	Medio
Potasio	Alto

B. Análisis toxicológicos

La toxicidad es la cantidad de una sustancia que, bajo un conjunto específico de condiciones, causa efectos perjudiciales, la toxicidad indica la potencia de una sustancia venenosa y no la afección producida en humanos, animales, plantas o microorganismos[18].

1) Fitotoxicidad

Se realizo con las pruebas por triplicado con 10 semillas de lechuga en cada caja y el crecimiento del testigo y las dos muestras tomadas se desarrollo durante 72 horas, con el paso del tiempo se observaron diferencias entre la muestra testigo y las muestras de cada biorreactor, en cada caja petri se cuido que la humedad fuera la optima sellando las cajas petri[19]. Como puntos finales para evaluar los efectos fitotóxicos, se determinó la inhibición en la germinación y la inhibición en la elongación de la radícula y del hipocotilo (Tabla 5) por medio del índice de germinación (IG).
El IG se calculó mediante el porcentaje de germinación relativa (PGR) utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{PGR} = \frac{\text{n° de semillas germinadas en el extracto}}{\text{n° de semillas germinadas en el testigo}} * 100 \quad (2)$$

Donde:

$$PGR = \frac{9}{9} * 100 = 100 \quad (3)$$

Tabla 5.- Longitud del crecimiento de germinación de semillas.

Muestra	Testigo (cm)	Composta (cm)
1	0.8	0.6
2	0.7	0.8
3	0.7	0.5
4	0.8	0.6
5	0.6	0.6
6	0.8	0.8
7	0.7	0.9
8	0.7	0.4
9	0.7	0.5
PROM	0.72	0.63

A continuación se calculó el valor del crecimiento de radícula relativo (CRR)

$$CRR = \frac{elongación\ de\ radículas\ en\ el\ extracto}{elongación\ de\ radículas\ en\ el\ testigo} * 100 \quad (4)$$

$$\text{IG} = \frac{PGR * CRR}{100} \quad (5)$$

Dado que el IG resulto ser mayor del 85% [20] se considera una composta tipo A, lo que favorece al crecimiento de las plantas.

C. Parámetros de monitoreo.

1) Temperatura, Ph y humedad.

El contenido de humedad y el Ph son factores muy importantes en la degradación anaerobia, respecto al Ph y en el parámetro de humedad mientras sea mayor sea el porcentaje de humedad mejor trabajaran los microorganismos. Al momento de cargar los biorreactores se dejó en 70% la humedad inicial[21].
A continuación se muestran las mediciones de Ph (Tabla 6), temperatura y humedad (figs. 4 y 5) a lo largo de 66 días de compostaje que se midieron con la sonda ActivAir cada tercer día, tanto para el biorreactor mixto (inóculo de estiercol de vaca y borrego), como el biorreactor con solo un inóculo (estiercol de borrego).

Tabla 6.- Monitoreo del pH durante el proceso.

Días	pH 1 Mixto	pH 2 Borrego
1	**8.2**	**7.5**
3	**7.9**	**7.4**
6	**7.9**	**7.4**
9	**8.0**	**7.4**
12	**8.1**	**7.4**
15	**8.1**	**7.4**
18	**8.1**	**7.4**
21	**8.2**	**7.3**
24	**8.3**	**7.3**
27	**8.3**	**7.0**
30	**8.4**	**6.5**
33	**8.4**	**6.8**
36	**8.5**	**7.3**
39	**8.5**	**7.2**
42	**8.5**	**7.2**
45	**8.5**	**7.2**
48	**8.5**	**7.1**
51	**8.5**	**7.1**
54	**8.5**	**7.3**
57	**8.5**	**7.4**
60	**8.5**	**7.6**
63	**8.5**	**7.7**
66	**8.5**	**7.8**

Se aprecia el incremento de la temperatura y de la humedad en los primeros días del período de degradación de la MO debido a la actividad microbiana y al indice de degradación de los RSO, observándose los ciclos de las variaciones de la temperatura ambiental que llevó el proceso de composteo con los dos tipos de inóculos (figs. 2 y 3).

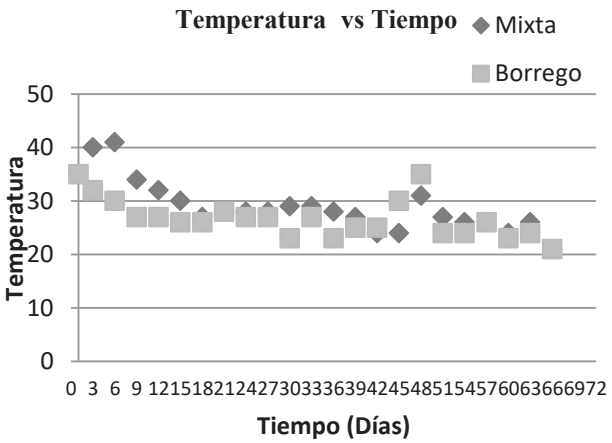


Fig. 4.- Porcentaje de humedad vs Tiempo.

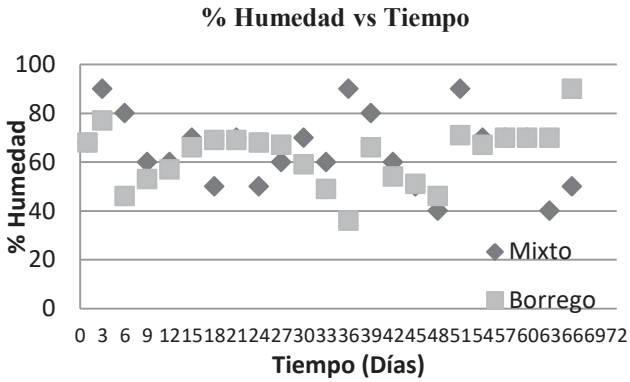


Fig. 5.- % Humedad vs Tiempo

Si se comparan los resultados de las graficas anteriores (figs 4 y 5), se puede observar que los más favorables son con el inóculo mixto, debido a que los microorganismos se mantienen más activos en la etapa anaerobia, con una humedad no mayor al 70%.

2) Cantidad de metano generado

La velocidad de generación de gas fue mayor en el biorreactor donde el inóculo era mixto (mezcla de estiércol de vaca y borrego) ya que en este biorreactor se presentó un mayor porcentaje de degradación de los residuos sólidos. La producción máxima de metano por kilogramo de sólidos volátiles degradados registrada, fue de 12 litros (Tabla 7).

Tabla 7.- Cantidad de metano producido en cada biorreactor

Inoculo	% de humedad al final del proceso	Total de metano (L/Kg)
Mixto	77	12
Borrego	68	8

Como se puede observar en la figura 6, la actividad de las bacterias fue más eficiente en el proceso de la mezcla de inóculo respecto al otro caso. A partir del décimo día, la producción de biogás comenzó a manifestarse aumentando hasta el día veinte, a partir del cual siguió creciendo paulatinamente.

En este caso, el agotamiento de los sólidos volátiles ocurre entre los 40 y 45 días de haberse iniciado el proceso de digestión.

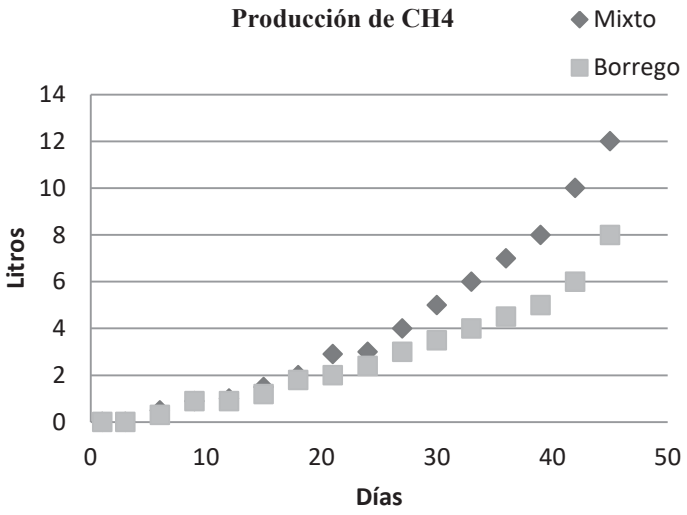


Fig. 6.- Producción de biogás

Conclusiones

En ambos tratamientos se alcanzaron temperaturas mayores a 45°C, y se mantuvieron en esos niveles durante 3-4 días, estas condiciones son favorables para obtener mayor degradación y eliminación de contaminantes de los RSO.

Los ensayos realizados con los productos obtenidos en el proceso de compostaje controlado no presentaron efectos fitotoxicos en la germinación de semillas de lechuga. Estos resultados son muy importantes pues establecen la relación entre el control del las variables de proceso, como temperatura, composición de RSO y temperatura.

En la producción de biogás (CH_4), el inoculo mixto resultó ser más eficiente. Los microorganismos tuvieron mayor tiempo de actividad y la temperatura de 41°C favoreció la metanogénesis.

Referencias

[1] A. C. Aguilar Q., Taboada P.A. y Ojeda S., "Municipal solid easte generation and characterizacion in Ensenada, México," *The Open Waste Management Journal,* pp. 140-145, 2010.

[2] N. Jean-Baptiste, "Sistematización de la información existente sobre los programas municipales," INE, México2005.

[3] L. R. Colomer, Laves, T. T. M., y Medronho, R. A., *Tratamiento de residuos sólidos*. México D.F.: Limusa, 2007.

[4] W. Jewell, "Anaerobic Sewage," *Env. Sci. Tech.,* pp. p.p, 9-21., 1987.

[5] J. J. Laukevics, Aspite, A. F., Viesturs, H. E., Tengerdy, R. P., "Biotechnology and Bioengineering," *Waste Management & Reserch,* pp. 2465-2474, 1984.

[6] L. R. Castillo, Laves, T. L M. y Medronho, R. A., "Prodution and extraction of pectinases obtained by solid state fermentation whith Aaspergillus," *Bioresurce Technology,* pp. 45-50, 2004.

[7] C. N. Aguilar, Augur, C., Favela, Torres. E., Viniegra, González. G.,, "Induction and repression patterns of fungal tannase in solidstate and submerged cultures," *Process Biochemistry,* pp. 565-570, 2001.

[8] D. Mitchell, . Lonsane, Durand, R., Renaud, S., Maratray, J., Desgrages, C., Crooke, P., Hong, K., Tanner, R., y Malaney, G., "Solid substrate cultivation," *Elserver Applied Science,* pp. 115-139, 1992.

[9] *Manual de biogas*. Santiago de Chile: MINENERGIA / PNUD / FAO / GEF, 2011.

[10] EPA, *A Manual For Developing Biogas Systems at Commercial Farms in the United States*. US: AgStar Handbook, First edition., 1997.

[11] Y. Ferrer and H. Pérez, "Los microorganismos en la digestión anaerobia y la producción de biogás. Consideraciones en la elección del," *ICIDCA,* vol. 43, p. 920, 2010.

[12] J. Weijma, Stams, A. J. M., " Methanol conversion in high-rate anaerobic reactors," *Water Sci. Technol.,* pp. 7-14, 2001.

[13] L. F. Diaz, "Métodos de análisis de compost.," *Instituto de Investigaciones Agropecuarias,* p. 142, 2005.

[14] U. S. D. Agriculture, "Soil survey laboratory methods manual. Soil Survey Investigations Report," ISO 10390, Washington DC1996.

[15] E. Y. S. Acevedo, "Agronomía de la cero labranza," Serie Ciencias Agronomicas, Santiago de Chile2003.

[16] M. Alaiz, et al., "Amino acid analysis by high-performance liquid chromatography after derivatization with diethyl ethoxymethylenemalonate," *Journal of Chromatography* pp. 591:181-186, 1992.

[17] H. Mehlich, "Determination of cation and anion exchange properties of soils," soil Sci, Paris1984.

[18] J. P. RYSER, "Comparaison des dijferentes méthodes d'analisis de terre," *Station Fédérale de Recherches Agronomiques de Changins,* pp. Ch- I 20, 1985.

[19] A. Sadzawka R., M.A. Carrasco R., R. Grez Z. y M.L. Mora G., "Métodos de análisis de compost. Instituto de Investigaciones Agropecuarias," Serie Actas Nº 30, Santiago de Chile2005.

[20] SMDF, "Norma ambiental para el Distrito Federal NADF-020-AMBT-2011," Diario Oficial de la Federación, Distrito Federal2012.

[21] A. M. Jackson, Whipps, J.M., and Lynch, J.M., "Effects of temperature, pH and water potential on growth of four fungi with disease biocontrol potential," *Journal of Microbiology and Biotechnology,* pp. 494–501. , 1991.

Modeling laboratory Fischer-Tropsch synthesis using Cobalt catalysts

L.A. Díaz-Trujillo [1], G. Toledo-Chávez [1], G. Jiménez-García [2], H. Hernández-Escoto [3], R. Maya-Yescas [1,*]

[1] Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
58060, Morelia, Michoacán, México
* Corresponding author: rmayay@umich.mx

[2] Departamento de Ingeniería Biomédica
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro
61615 Pátzcuaro, Michoacán, México

[3] Departamento de Ingeniería Química
Universidad de Guanajuato, Campus Noria Alta
36050, Guanajuato, Guanajuato, México

Abstract— A microkinetic model was developed for Fischer-Tropsch synthesis (FTS); it starts simulating CO activation on a Co-based catalyst surface, and then formation of methane, ethane and subsequent chain growth. Reaction rates were derived as Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) expressions; surface steps were proposed in consequence of feasibility. Chain growth was modelled by single-event steps, taking into account geometrical conformation explicitly. Although the growth step of 1-olefins was rectified as requiring one more active site than mechanisms proposed previously, it was found that formation of these olefins exhibits a fast drop in chain growth; this phenomenon is explained in terms of probable geometrical conformations that lead to the number of single events. Synthesis of hydrocarbons in the gasoline range was simulated in a PFR reactor. Thermodynamic consistency was derived from chemical equilibrium over all reactions occurring during FTS. The equilibrium constants were evaluated as function of Gibbs free energy and partial pressures of reactants and products in FTS.

Keywords— Fischer-Tropsch synthesis, isothermal plug flow reactor, micro-kinetics, reactor simulation, single-event kinetics.

Highlights:

- CO-insertion pathway describes the intermediary specie formation over Co-based catalyst.
- A microkinetic model is proposed for Fischer-Tropsch synthesis using a single-event concept.
- Catalytic surface steps are analysed to adjust activation energies of fast reaction steps.

I. Introduction

The search of new sources to generate energy has led to investigation on development of different ways to producing fuels friendly with the environment, and which should be at low cost. The principal type of energy that is used around the world is electricity, which is mostly generated using Rankine cycles with fossil fuels. Also transport industry is deeply dependent on fossil fuels, and it is another motivation to look for feasible solutions such as synthetize clean and economic fuels.

As a feasible alternative to fossil fuels, Fischer-Trospch synthesis (FTS) is a catalytic process that produces hydrocarbon chains from synthesis gas (H_2 + CO), which after multiple reactions reach boiling points of gasolines and gas oils. Advantages of this process are absence of sulphur, nitrogen, and low aromatic content in the final product [1]; and depending in the source of syngas, this could be a green and renewable reaction. History of this process is large, but there is not a precise knowledge about reaction mechanism that it can predict formation of products under determining type of experimental conditions; therefore, there has been interest in renewing this technology.

II. Reaction Mechanism

The complex reactions present in FTS are often considered to be regulated by kinetics at low temperatures (200-300)° C, because of large values of thermodynamic equilibrium constants [2]. Two principal catalysts are used for this process, iron- and cobalt-based ones. In fact, supported cobalt-based catalyst have been extensive studied for FTS because of their higher activity and selectivity toward desired C_5^+ paraffins and olefins, compared to commercial iron catalysts [3]. The whole reaction is divided into two parts for its study; detailed development of mechanism and kinetics is in APPENDIX 1:

a) CO activation, which proposes formation of the first building bricks for the hydrocarbon chains.

b) Chain growth, which consists of the addition of either methylenes or methyls to the tips of adsorbed hydrocarbon chains.

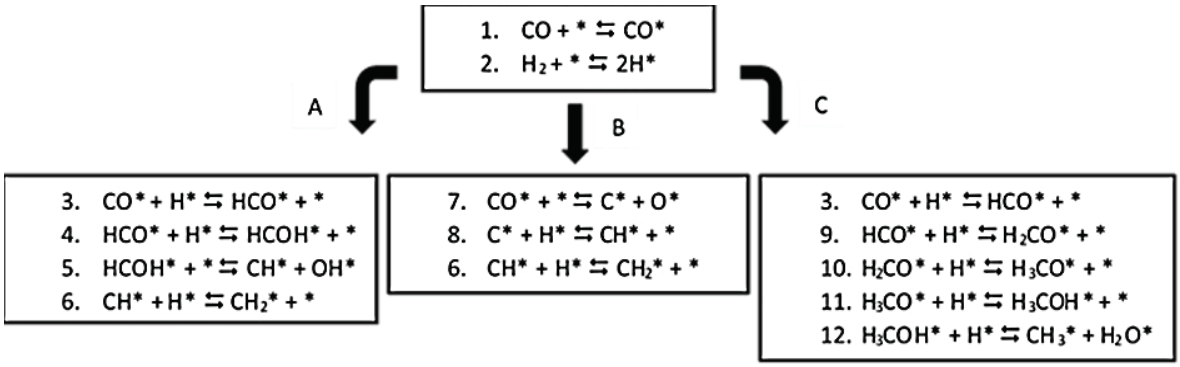


Figure 1. Proposed CO activation pathways for FTS on Co and Fe catalysts. A) H-assisted, B) Unassisted, and C) CO-insertion. (Ojeda, 2014 and Storsaeter, 2006).

II.1. CO activation pathway

Recently, theoretical investigations have proposed several CO activation pathways [4], obtained by density functional theory (DFT) studies on Co (0001) and Fe (110) surfaces (Fig. 1), however it is necessary to discern which route is most appropriated to describe product distribution in FTS. All these activation pathways lead to CH_X- monomer formation, which is the main precursor of chain growth. Other analysis, using UBI-QEP method [4,5], have shown that CO insertion pathway exhibits lower activation barrier compared to H-assisted pathway in a micro-kinetic modelling of C_1 and C_2 species formation on Co-based catalysts. The unassisted dissociation path is only possible in Fe-based catalyst, at usual FTS temperatures. Therefore, CO insertion is considered as the main mechanism for CO activation (Fig. 1C) during the modelling of FTS [4,6].

CO insertion consists of three main stages: (a) activation, (b) intermediary specie formation, and (c) product formation. During activation, a CO molecule is adsorbed on catalyst; meanwhile a H_2 molecule dissociates (Steps 1 and 2, Fig. 1). After the initial adsorption of a CO molecule, the dissociated H* is inserted into an adsorbed CO molecule (Step 3, Fig. 1A,C) and intermediary HCO* specie is generated (intermediary specie formation). Further chain formation occurs by consecutive insertion steps of H* into hydrocarbon fragments (Steps 9-11, Fig. 1C) followed by CHO* bond cleavage to form a first basic brick CH_3* (Step 12, Fig. 1C); in this step, there is also water formation, which is considered to be a fast reaction that reaches equilibrium.

II.2. Mechanistic model

Control of H_2/CO inlet ratio, temperature and pressure during FTS over a catalyst bed is not an easy challenge; however, control of these parameters allows obtaining the desired product distribution [3,7]. Increasing computer capabilities and better understanding of fundamentals in heterogeneous and organometallic chemistry, inspire the construction of microkinetic models for metal catalyst [8,9]. The main advantage of single-event microkinetic (SEMK) models is that they preserve fundamentals of reaction rates, meanwhile restricting the number of adjustable kinetic parameters [10]. Hence, SEMK models are particularly useful to model reaction networks including homologous series of hydrocarbons such as Fischer-Tropsch synthesis [1]. A considerable amount of work has been done on modelling Fischer-Tropsch kinetics; these models might be classified into three categories: (a) models for overall reactant consumption, (b) models for hydrocarbon product distribution (selectivity models) and (c) detailed kinetics models that describe both, overall reactant consumption and hydrocarbon formation rates [11]. In this work, in order to find feasible operating conditions, a detailed micro-kinetic model is developed and a thermodynamic analysis is performed.

Kinetic model derivation is based on Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) methodology. The assumptions made in the derivation are:

- The number of active sites present on the Co catalyst surface is constant.
- Active sites are all the same, only one kind.
- There are determining steps (DS), all others are considered to be at quasi-equilibrium.
- Formation rates constants of methane, ethane, and ethylene are not assigned as single-event, because their formation mechanisms are different to chain growth.
- Rate constants of n-paraffins and 1-olefins growth are dependent on the chain length (carbon number), in order to be estimated by single-event.

Firstly, it is necessary to propose elemental steps, including CO activation and chain growth (Table 1). These elemental steps are divided into five main categories: I. Activation (steps 1, 2); II. Intermediary species formation (steps 3-5); III. Water formation (step 6); IV. n-paraffins formation (step 7); V. 1-olefins formation (step 8). Detailed of mechanism is in APPENDIX 1.

The following precisions have been made:

- This model considers that 1-olefin growth needs an active site located closely to the C_nH_{2n+1}* intermediary; this assumption is based looking the trend in FTS distribution and the fact that active surface sites constituted of atoms with a low degree of coordinative saturation are the most reactive [12,13] (Fig. 2). This extra active site should decrease the activation energy for 1-olefin growth, in comparison with other models previously reported [1,3,7,10].
- There are three controlling steps: Formation of the first intermediary specie (step 3), desorption of paraffins (step 7), and desorption of olefins (step 8).

Table 1. Reaction mechanism steps in FTS over Co-based catalyst.

Step	*Elementary reactions*	*Kinetic parameter*
	Activation	
1	$CO + * \rightleftarrows CO^*$	K_1
2	$H_2 + 2^* \rightleftarrows 2H^*$	K_2
	Intermediary species	
3^{DS}	$CO^*+H^* \rightarrow HCO^* + *$ $CO^*+CH_3^* \rightarrow CH_3CO^* + *$ $\mathbf{CO^*+C_{n-1}H_{2n-1}^* \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}CO^* + *}$ **n≥3**	k_3
4	$HCO^* + H^* \rightleftarrows CH_2O^* + *$ $CH_3CO^*+ H^* \rightleftarrows CH_3CHO^* + *$ $\mathbf{C_{n-1}H_{2n-1}CO^* + H^* \rightleftarrows C_{n-1}H_{2n-1}CHO^* + *}$ **n≥3**	K_4
5	$CH_2O^* + 2H^* \rightleftarrows CH_3^* + OH^* + *$ $CH_3CHO^* + 2H^* \rightleftarrows C_2H_5^* + OH + *$ $\mathbf{C_{n-1}H_{2n-1}CHO^* + 2H^* \rightleftarrows C_nH_{2n+1}^* + OH^* + *}$ **n≥3**	K_5
	Water	
6	$\mathbf{OH^* + H^* \rightleftarrows H_2O + 2^*}$	K_6
	n-paraffins	
7^{DS}	$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4 + 2^*$ $C_2H_5^* + H^* \rightarrow C_2H_6 + 2^*$ $\mathbf{C_nH_{2n+1}^* + H^* \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2^*}$ **n≥3**	k_{7M} k_{7E} $^*k_7$
	1-olefins	
8^{DS}	$C_2H_5^* + * \rightarrow C_2H_4 + H^* + *$ $\mathbf{C_nH_{2n+1}^* + * \rightarrow C_nH_{2n} + H^* + *}$ **n≥3**	k_{8E} $^*k_8$

*Active Site. ^{DS} Determining Step.

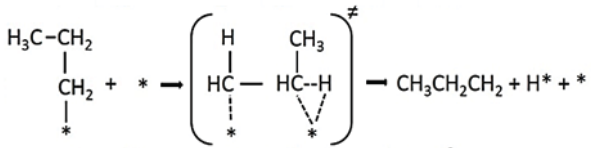


Figure 2. Additional active site located closely to a newly formed 1-olefin.

II.3. Kinetic rates

In order to propose kinetics able of covering a wide range of operating conditions, such as mechanism is being considered, it is necessary to consider fundamentals. Single-event microkinetics (SEMK), based on elementary steps, has been development and applied to reaction steps in acid catalysis such as isomerization, and disintegration and hydrocarbon alkylation. Since then it has been successfully applied to processes where catalyst is metallic, Fischer-Tropsch synthesis is one of them [1]. This approach will be followed for the kinetics of reactions of chain growth, from 3 to more carbons, for paraffins and 1-olefins.

Reaction rates are derived for each elementary step in the LHHW kinetic approach. Coefficient of reaction rates in single-event approach, $\tilde{k}$, can be expressed in terms of equilibrium constant, $\widetilde{K^{\neq}}$, in agreement with Transition State Theory. Effects of entropy in this equilibrium constant $\widetilde{K^{\neq}}$ can be grouped into an intrinsic kinetic contribution and a global symmetry contribution. Global symmetry contribution includes both symmetry numbers, of reactants and of transition states, and factors of optical isomerization.

$$\tilde{k}_i = \frac{k_B T}{h} \widetilde{K^{\neq}} \tag{1}$$

The actual rate coefficient k in terms of the single-event rate coefficient $\tilde{k}$ is derived from the transition state theory [1,14]:

$$k_i = \frac{\sigma_{gl,r}}{\sigma_{gl,\neq}} \frac{k_B T}{h} exp\left(\frac{\Delta \widetilde{S^{0,\neq}}_i}{R}\right) exp\left(-\frac{\Delta H^{0,\neq}{}_i}{RT}\right) \tag{2}$$

Equation (2) is simplified to (3), for the common representation of single-event. Reaction rate coefficient of an elementary step is a multiple of single-event rate coefficient. These ones do not change with chemical structure if transition state is chosen correctly [10].

$$k_i = \frac{\sigma_{gl,r}}{\sigma_{gl,\neq}} \tilde{k}_i = n_e \tilde{k}_i \tag{3}$$

Global symmetry number σ_{gl} of a molecule is formed by two parts: internal and external symmetry number [15]. Internal symmetry number σ_{int} is found when a terminal rotor has more than one undistinguishable conformation, such as a complete rotation on the axis collinear to single ligand and the rest of molecule. If there are n conformations, therefore, the axis is named n-axis symmetry fold and σ_{int} will be equal to n [15]. For example, a methyl group has three of these conformations, therefore, it has three axis symmetry folds and σ_{int} is equal to 3 (Fig. 3). On other hand, phenyl group has two undistinguishable conformations, a complete rotation of the axis on carbon atom that forms aromatic ring and on atom carbon in *para*-position exhibit two axis symmetry folds. Although, non-symmetry terminal rotors do not affect σ_{gl} of molecule, these needs be considered to determine symmetry of compound rotors and to calculate external symmetry number σ_{ext} of molecule. σ_{ext} is determined when a rigid molecule or a pseudo molecule, that come from rotational process, show additional symmetry. External symmetry number is defined as the total number of independent permutations of atoms (or pseudo atoms) equals in a molecule that may be conditioned to rigid rotations of whole molecule (or pseudo molecule). Global symmetry number is equal to the product between external and internal symmetry numbers (4).

$$\sigma_{gl} = \sigma_{int}\sigma_{ext} \tag{4}$$

Single event number $n_{e.i}$ is the ratio between global symmetry number of reactant(s) $\sigma_{gl,r}$ and transition states $\sigma_{gl,\neq}$ (Fig. 3).

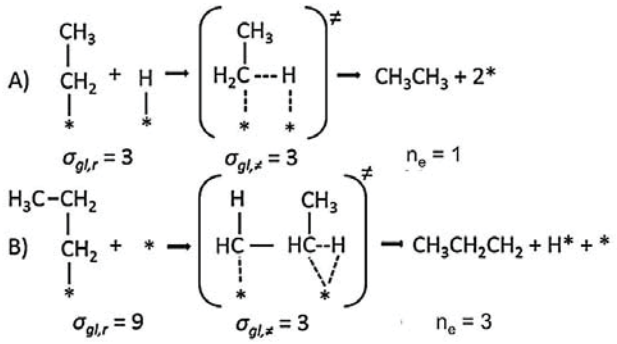


Figure 3. Global symmetry numbers:
A) n-paraffins, B) 1-Olefins.

II.4. Kinetic modelling

During developing of rate equations for FTS, there is a relationship that always appears: formation of the $n+1$ product used the n previous product as reactant. Each previous step can be incorporated in the rate expression of the following one, and the so-called "chain growth probability" (Anderson-Shultz-Flory parameter) is obtained [16]. The chain growth probabilities α_i, being i the carbon number, are calculated as:

$$\alpha_1 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M}\sqrt{K_2 P_{H_2}}} \tag{5}$$

$$\alpha_2 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E}\sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}} \tag{6}$$

$$\alpha_n = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + n_{ep_n}\widetilde{k_7}\sqrt{K_2 P_{H_2}} + n_{eo_n}\widetilde{k_8}} \quad n \geq 3 \tag{7}$$

Note that α_n is in function of single event kinetic rates for the seventh and eighth events. Once these probabilities are defined, product-formation rates are calculated as:

$$R_{CH_4} = k_{7M} K_2 P_{H_2} \alpha_1 {\theta_L}^2 \tag{8}$$

$$R_{C_2H_6} = k_{7E} K_2 P_{H_2} \alpha_1 \alpha_2 {\theta_L}^2 \tag{9}$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = n_{ep_n}\widetilde{k_7} K_2 P_{H_2} \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \, {\theta_L}^2 \quad n \geq 3 \tag{10}$$

$$R_{C_2H_4} = k_{8E}\sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \alpha_1 \alpha_2 {\theta_L}^2 \tag{11}$$

$$R_{C_nH_{2n}} = n_{eo_n}\widetilde{k_8}\sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \, {\theta_L}^2 \quad n \geq 3 \tag{12}$$

Here, θ_L is the fraction of vacant sites; this quantity can be expressed as:

$$\theta_L = \left[\begin{array}{c} 1 + K_1 P_{CO} + \sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2} K_6} \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} + \\ \left(\sqrt{K_2 P_{H_2}} + \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{{K_2}^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{{P_{H_2}}^{1.5}} \right) \\ \left(\alpha_1 + \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \sum_{i=3}^{n} \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \right) \end{array} \right]^{-1} \tag{13}$$

Activation energies and reaction enthalpies are obtained from literature [5,6]; number of single events is known from the global symmetry of molecules, and single-event frequency factors are adjustable parameters in the model proposed.

II.5. Reactor modelling

The kinetic model developed was tested in prediction of experimental results in literature [17,18]. In that works, laboratory reactors consist of a fixed bed, inside a thin pipe, temperature was maintained constant using a furnace. There are not data about catalyst particles distribution inside the pipe. Hence, in this work a pseudo-homogeneous one-dimensional model (ideal plug-flow) was applied. The continuity equation of a reference product i over an infinitesimal catalyst mass element W_{cat}, can be written as:

$$\frac{dF_i}{dW_{cat}} = R_i \quad i = 1,2 \ldots (2n+2) \tag{14}$$

Initial conditions are:

$$F_i(0) = 0 \text{ when } W_{cat}^0 = 0 \tag{15}$$

$(2n+2)$ continuity equations, one for each product with chain length between *1* and *n*, are numerically integrated up for every simulated condition, considering:

$$P_i = P_0 \frac{F_i}{F_T} \tag{16}$$

Here: $i = CO, H_2 \; y \; H_2O; \qquad F_T = \sum_{i=1}^{2n+2} Fi.$

Temperature dependence of rate coefficients is expressed through Arrhenius relationship, and equilibrium constants are expressed by Van't Hoff equation.

III. Results and Discussion

Results are divided into two parts. Firstly, analysis of decay of growth rate of 1-olefins, in contrast to almost constant growth rate of paraffins, is performed. Secondly, experimental results from literature are modelled using the kinetic model developed above.

III.1. Kinetic rates evolution

An experimental fact observed during Fischer-Tropsch synthesis (FTS), is that chain growth of 1-olefins trends to stop. This phenomenon has been explained as "olefins re-adsorption" to catalyst surface [1,17,19]; in contrast, it has been said that energetics of re-adsorption is not able to explain this rate drop [10]. Following the global symmetry approach (APPENDIX 2), the number of single-events required during

1-olefins growth was estimated (Table 2). It is important to remember that this number multiplies the single-event reaction rate coefficient, in order to generate the actual one (3). Therefore, considering the global symmetry numbers explain the 1-olefin growth in an appropriated way without necessity of including interactions such as re-adsorption.

Table 2. Single-event numbers of 1-olefins from global symmetry numbers of the molecule.

Chain length	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	3
4	18	9	2
5	36	27	1.33
6	72	81	0.89
7	144	243	0.59
8	288	729	0.40
9	576	2187	0.26
10	1152	6561	0.18

By using re-adsorption theory, Todic et. al. [6] explained the decrease in 1-olefins growth rate assuming existence of interactions of type Van der Waals weak forces, between catalyst surface and 1-olefins adsorbed to this. Those authors proposed that interactions are reflected as an exponential decay at the growth rate of this specie, similar to a "deactivation function". The deactivation that explain this decay is $k_{d,n} = k_{d,0}exp(-cn)$, where n refers the number of carbons in the chain; their value for the deactivation constant is about (c= *-0.27*). By fitting a simple algebraic exponential to the number of single events (Table 2) that take place during 1-olefins growth, function ($n_{e,o} = 10.125\ exp(-0.405n)$) is obtained; and from this function it is possible to draw a curve (Fig. 4). As it can be seen, the value found by the relation of single-event number is not very different in comparison with the value reported by Todic et al. [6,20].

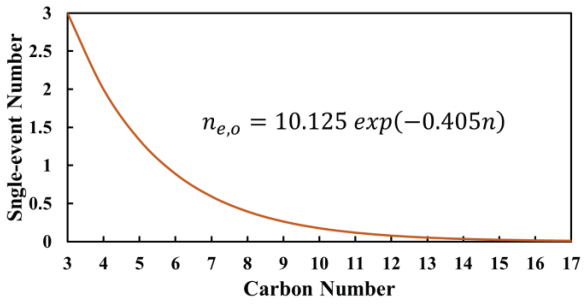


Figure 4. Behavior of single-event number for 1-olefins.

In contrast, single-event number for n-paraffins is maintained within a constant value of n_{ep} = *3* (see APPENDIX 2). This explains why n-paraffins do not exhibit that exponential decay in its growth rate. Also, it coincides together with the global predictions of ASF distribution method; and finally, it allows describing the high selectivity observed to methane.

The kinetic parameters used with this model are shown in Table 3; reaction enthalpies and activation energies for *n*-paraffins formation and growth are reported in literature [6]. Activation energies for 1-olefin are lower than reported values, because of the proposition of an additional active site for their growth, in comparison with other models [6,16]. Although activation energies decrease, these are within ranges of previously reported values [1,12,21] (45 kJ/mole< E_a <118 kJ/mole).

Table 3. Kinetic parameters. Frequency factor A_i, reaction enthalpy ΔH_i and activation energy Ea_i for each reaction step of FTS.

Frequency factor	Value	Units	Energies	Value	Units
A_1	1.98 x 10^{-4}	MPa^{-1}	ΔH_1	-48.9	kJ/mole
A_2	4.92 x 10^{-4}	MPa^{-1}	ΔH_2	-9.4	kJ/mole
A_3	1.24 x 10^9	mole/(g_{cat}-h)	Ea_3	92.8	kJ/mole
A_4	1.08 x 10^6	-	ΔH_4	16.2	kJ/mole
A_5	2.94 x10^{-1}	-	ΔH_5	11.9	kJ/mole
A_6	4.77 x 10^6	MPa	ΔH_6	14.5	kJ/mole
A_7	1.36 x 10^8	mole/(g_{cat}-h)	Ea_7	75.5	kJ/mole
A_{7M}	2.21 x 10^8	mole/(g_{cat}-h)	Ea_{7M}	65.4	kJ/mole
A_{7E}	1.36 x 10^8	mole/(g_{cat}.h)	Ea_{7E}	76.4	kJ/mole
A_8	1.23 x 10^9	mole/(g_{cat}-h)	Ea_8	90.1	kJ/mole
A_{8E}	1.38 x 10^8	mole/(g_{cat}-h)	Ea_{8E}	93.1	kJ/mole

III.2. Prediction of reaction experiments

The kinetic model developed, and the parameters reported in Table 3, were used to predict both CO conversion and product distribution for experimental results developed by Yakubovich and Strizhak [17]; global CO conversion was compared also with results by Lee and Chung [18]. Four different operating conditions were selected:

A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.
B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.
C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39%.
D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

Growth rates of n-paraffins and 1-olefins (Fig. 5) and 1-olefin/n-paraffin ratio (Fig. 6) exhibit the typical shape obtained in FTS distributions for all condition considered in this studio, and in agreement with results in literature [1,3,6,17]; also, model satisfactory describes products selectivity. As introduced in section 2.4 the ratio between global symmetry numbers determines the selectivity within a reaction family ($n \geq 3$). Therefore, the exponential drop in 1-olefin rates with carbon number in C_3-C_{17} range is accounted for. Rates of reactant disappearance are calculated from growth rates utilizing the reaction stoichiometry.

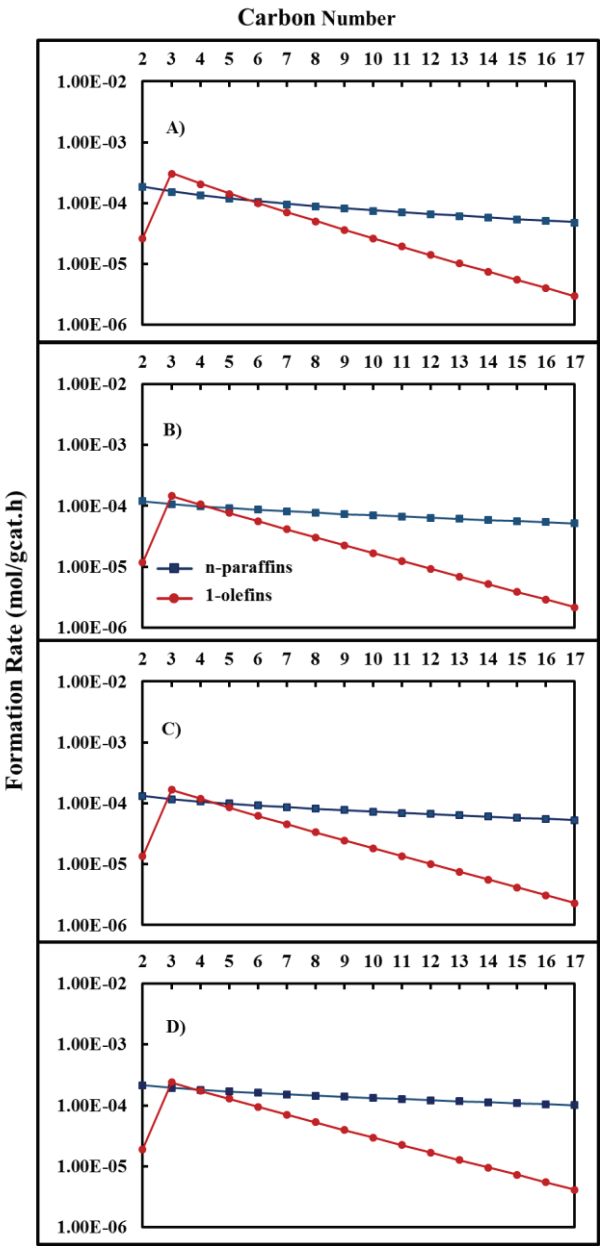


Figure 5. Calculated product distribution:
A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.;
B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.;
C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39% and
D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

The 1-Olefin/n-paraffin ratio decreases with the carbon number (Fig. 6). This can be attributed to the reincorporation of heavier 1-olefins into the catalyst for the subsequent hydrogenation to n-paraffins or chain growth [1,6,17,22].

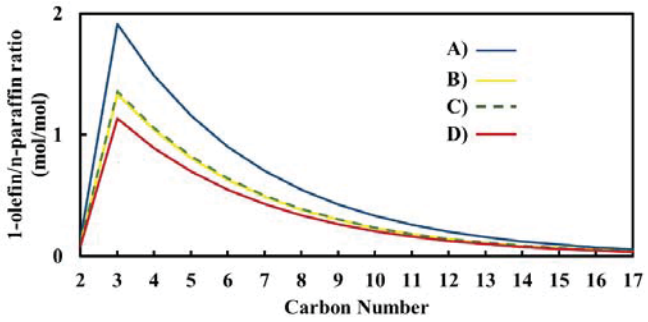


Figure 6. Calculated 1-olefin/n-paraffin ratio:
A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.;
B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.;
C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39% and
D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

Deviations observed for product formation of C_1 an C_2 species, i.e., higher methane molar yield and lower ethylene molar yield, were found (Fig. 7). Chain growth probability, α, is not able to account for all experimentally observed features, however, this parameter allows to know the deviation for products in FTS and the effect in selectivity to higher carbons [16].

Experimental tests indicate α increases with increasing total reactor pressure on a supported cobalt catalyst [3]. Fig. 7 exhibits the deviation from ideal ASF distribution and the total pressure effect.

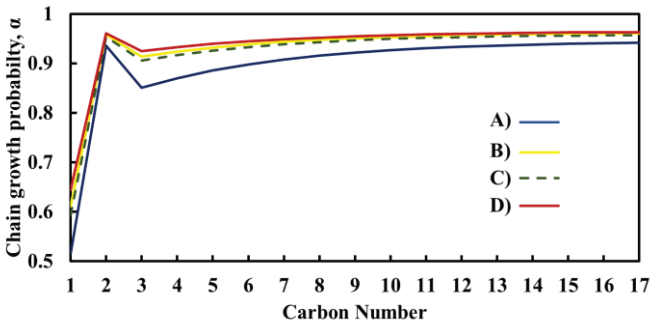


Figure 7. Chain growth probability in FTS:
A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.;
B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.;
C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39% and
D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

Fraction of surface intermediates was calculated for different selected conditions (Fig. 8). Results show that adsorbed CO is the most abundant intermediary specie on cobalt surface; this observation is in agreement with studies that have shown that about 60-80% of the surface is covered with adsorbed CO [19,23]. The intermediary species were grouped into one variable θ_{R-C} that represent the sum of all intermediary species presents in FTS during chain growth. θ_{R-C} estimated value is about 10 %. In literature, studies usually report chain coverage less than 10% [19,24]. On other hand, the coverage of atomic hydrogen and OH specie are disregarded (less 1%), this is consequence of the assumption that reactions in which hydrogen is consumed are fast. But also, DFT studies determinate that increasing CO coverage reduces H_2 adsorption enthalpy, then hydrogen coverage decreases [4].

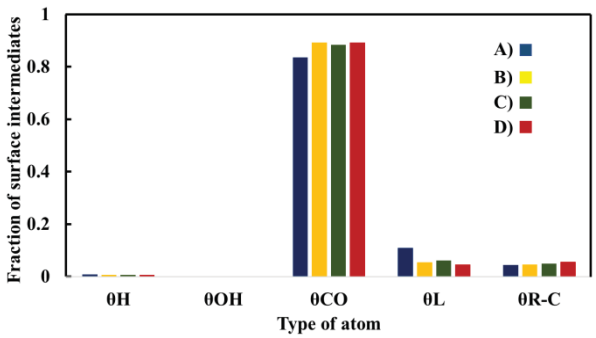


Figure 8. Fraction of surface intermediates:
A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.;
B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.;
C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39% and
D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

Temperature and pressure effects on n-paraffins appear to be smaller than on 1-olefins (Figs. 9 and 10). Then, it is suggested that a thermodynamic equilibrium approach to 1-olefin distribution would permit a clearer understanding of product distribution behaviour in FTS [2]. It can also see pressure effects are more important that temperature ones. On other hand, the feasible thermodynamic conditions happen at higher temperatures when a catalyst is not used due to Gibbs free energy are approximated to zero. However, in these conditions is not possible have high yield of generated species. Therefore, the reactions are controlled by kinetics.

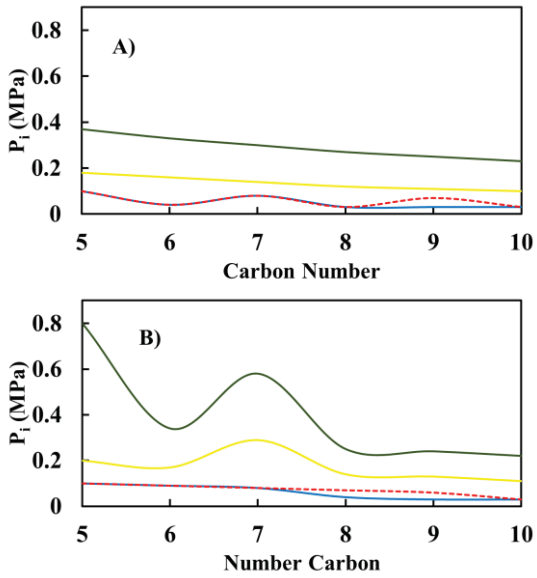


Figure 9. Partial pressures. in FTS at different conditions of temperature and total pressure. P_0=0.5-4.0 MPa, T=488-598 K. A) n-paraffins and B) 1-Olefins.

Pressure and temperature effects over n-paraffins and 1-olfins in a C_5-C_{10} carbon range are shown in Figure 10. Equilibrium conversion increases with increment of pressure, maintaining a constant temperature. Nevertheless, increasing temperature cause a decrease of conversion. These effects have already analyzed deeply in others studies and reviews [25] where it has also included other variables such as inlet ratio H_2/CO and CO and H_2 pressure effects, but here, it is shown that model predicts behavior correctly reported in literature. Conditions to analyze conversion behavior, in this figure, are representatives in FTS.

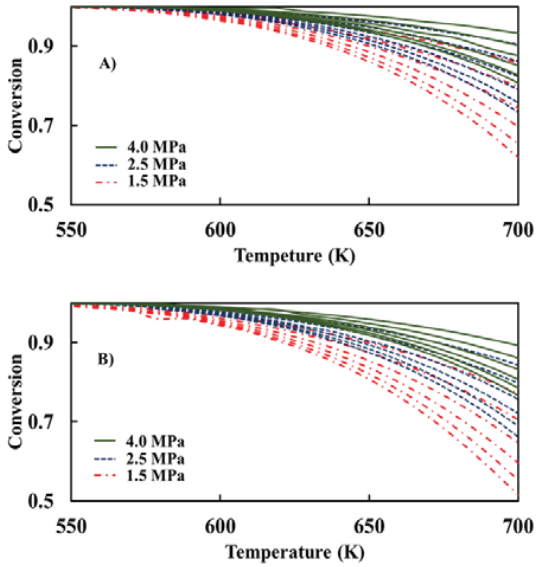


Figure 10. Pressure and temperature effects over production of: A) n-paraffins and B) 1-olefins into C_5-C_{10} carbon range. Notice that line order is, up to down, C_5, C_6, C_7, C_8, C_9 and C_{10}.

Figure 11 shows the comparison between experimental and calculated values for CO conversion and methane mole fraction during the synthesis Fischer-Tropsch at different operating conditions. It can see the capacity of model to estimate CO and methane conversion at evaluated operating conditions. In fact, relative error is about 12.5 %, which is within reported values for others reported kinetic models in literature in the FTS [6,26].

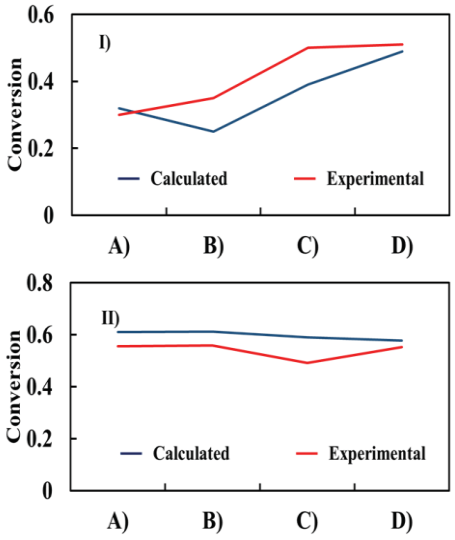


Figure 11. I) CO conversion. II) Mole fraction of methane:
A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, XCO = 32%.;
B) T = 530 K, P=5 MPa, H2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, XCO = 25%.;
C) T = 530 K, P=5 MPa, H2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, XCO = 39%,
D) T= 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

Deviation in prediction of product mole fractions, in the range C_2-C_{17} was estimated (Fig. 12). Notice that, with a simple set of rate parameters (diminished by introduction of

single-event kinetic concept), the present model is able to describe effects from all studied processing conditions satisfactorily. Deviations in the extremes of the straight line are related to products that exhibit very low yield; therefore, they are the most difficult to be predicted.

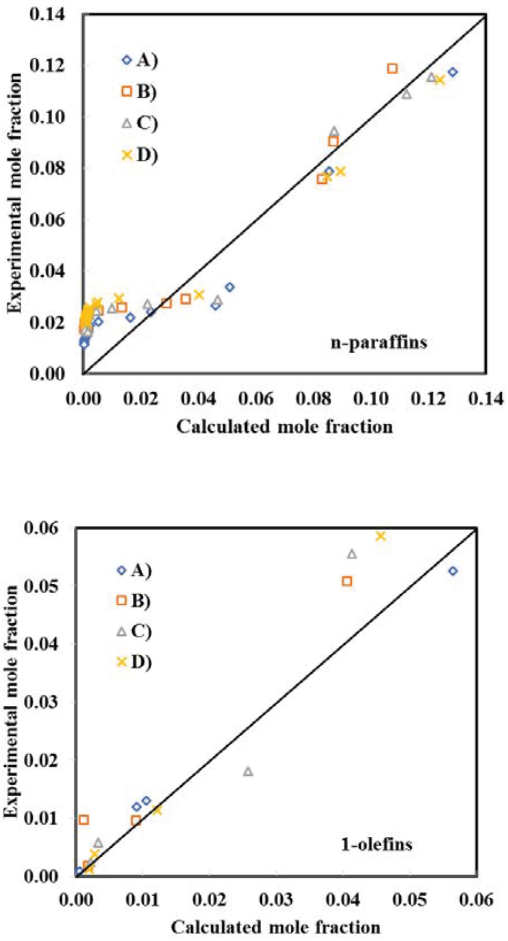


Figure 12. Comparison of experimental and calculated mole fraction: A) T = 530 K, P=2.5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=4.5 NL/gcat-h, X_{CO} = 32%.; B) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=1.35 NL/gcat-h, X_{CO} = 25%.; C) T = 530 K, P=5 MPa, H_2/CO=2.5, WHSV=3.1 NL/gcat-h, X_{CO} = 39% and D) T = 545 K, P=10 MPa, H_2/CO=2.4, WHSV=3.66 NL/g_{cat}-h, X_{CO} = 49%.

IV. Conclusion

A complete microkinetic model for FTS over Co-based catalyst was derived on the basis of activation by CO insertion mechanism, accounting for kinetic and thermodynamic issues. This model is able to describe the typical deviations of products distribution, *i.e.* the high methane selectivity, the low ethylene selectivity and the trend to C_3^+ species. Introduction of single-event concept in the microkinetic model (SEMK) allows reducing the number of adjustable kinetic parameters and the explanation of decreasing of chain growth probability of 1-olefins, and almost constant n-paraffin chain growth rate. Number of single events concept is able to predict the drop in 1-olefins growth, without necessity of introducing additional functions such as re-adsorption. SEMK model adequately describes the experimental data obtained on a cobalt-based catalyst. Therefore, the model can be used as tool to predict the desired CO and H_2 conversions, for required product distribution and also for catalyst design and development.

Acknowledgments

LADT and GTC thank the scholarship for postgraduate studies, and RMY greatly appreciates financial support from Project 20.20 of CIC-UMSNH. GJG, HHE and RMY thank SNI-CONACYT, México, for Researcher Grants.

Nomenclature

ΔH_i	enthalpy of elementary reaction step i, kJ/mole.
ΔS_i	entropy of elementary reaction step i, kJ/mole-K.
A_i	frequency factor of kinetic rate constant for elementary reaction step i.
E_i	activation energy of elementary reaction step i, kJ/mole.
F_T	total molar flow, mole/h.
F_i	molar flow of species i, mole/h.
K_i	equilibrium constant for elementary reaction step i.
P_0	total pressure, MPa.
P_i	partial pressure of species i, MPa.
R_i	reaction rate of species i, mole/g_{cat}-h.
W_{cat}	catalyst mass, g_{cat}.
X_{CO}	CO conversion.
k_i	reaction rate constant for elementary step i.
n_e	number of single-events.
ASF	Anderson-Schulz-Flory.
DFT	Density functional theory.
FTS	Fischer-Tropsch synthesis.
H_2/CO	reactant feed ratio, mole/mole.
SEMK	single-event microkinetics.
UBI-QEP	unity bond index-quadratic exponential potential
T	temperature, K.
$WHSV$	weight hourly space velocity, NL/g_{cat}-h.
Constants	
k_B	Boltzmann constant, 1.3806503 x 10^{-23} m^2-kg/s-K.
h	Plank constant, 6.626068 x 10^{-34} m^2-kg/s.
R	universal gas constant, 8.3144 J/mole-K.
Greek symbols	
α	chain growth probability.
$\sigma_{gl,r}$	global symmetry number of reactants.
$\sigma_{gl,\neq}$	global symmetry number of transition state.
θ_L	fraction of vacant sites.
Subscripts and superscript	
$\sim$	single-event.
$\neq$	transition state.
0	standard state or initial condition.
E	Ethane or Ethylene.
M	Methane.
n	carbon number.
o	1-olefin.
p	n-paraffin or product.

REFERENCES

[1] Lozano-Blanco G., Thybaut J.W., Surla K., Galtier P., Marin G.B. Single-event microkinetic model for Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.;* **47** (2008) pp. 5879-5891.

[2] Lu X., Hildebrandt D., Liu X., Glasser D. A thermodynamic approach to olefin product distribution in Fischer–Trosch synthesis. *Center of Material and Process Synthesis, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa*; (2012).

[3] Davis H.B., Occelli M.L. Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalyst and catalysis. *Ed. CRC Press, Taylor and Francis, Chemical Industries*; **128** (2010) pp. 2-16.

[4] Ojeda M., Nabar R., Nilekar A.U., Ishikawa A., Mavrikakis M., Iglesia E. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis;* **272** (2010) pp. 287-297.

[5] Storsaeter S., Chen D., Holmen A**.** Microkinetic modelling of the formation of C_1 and C_2 products in the Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts. *Surface Science;* **600** (2006) pp. 2051-2063.

[6] Todic B., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. CO-insertion mechanisms based kinetic model of the Fischer-Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst. *Catalysis Today;* **228** (2014) pp. 32-39.

[7] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.*; **107** (2007) pp. 1692–1744.

[8] Dumesic J.A., Rudd D.F., Aparicio L.M., Rekoske J.E., Treviño A.A. The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, *American Chemical Society*, Washington. (1993).

[9] Klinke II D.J., Broadbelt L.J. Construction of a mechanistic model for Fischer-Tropsch synthesis on Ni (100) and Co (1000) surfaces, *Chem. Eng. Sci.*, **54** (1999) pp. 3379-3389.

[10] Vynckier E., Froment G.F. Modeling of the Kinetics of Complex Processes Based upon Elementary Steps. *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures*, *Astarita G. and Sandler S.I. (Eds.), Elsevier, Amsterdam*. (1991).

[11] van der Laan, G.P., Beenackers, A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews: Science and Engineering;* **41** (1999) pp. 255-318.

[12] van Santen R.A., Ciobica I.M., van Steen E., Ghouri M.M.. Mechanistic issues in Fischer-Tropsch catalysis. *Advances in catalysis;* **54** (2011) pp. 127-187.

[13] van Santen R.A., Markvoort A.J., Filot I.A W., Ghouri M.M.., Hensen E.J.M. Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.;* **15** (2013) pp. 17038-17063.

[14] Feng W., Vynckier E., Froment G.F. Single-Event Kinetics of Catalytic Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research;* **32** (1993) pp. 2997-3005.

[15] Domalski E.S., Hearing E.D. Estimation of the Thermodynamics Properties of Hydrocarbons at 298.15 K. *J. Phys. Chem.;* **17** (1988) pp. 1637-1678.

[16] Förtsch D., Kyra P., Groß-Hardt E. The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model describe common deviations. *Chemical Engineering Science;* **138** (2015) pp. 333-346.

[17] Yakubovich M.N., Strizhak P.E. Kinetic models of the molecular mass distribution of the products of Fischer-Tropsch synthesis at cobalt catalysis. *Theorical and chemical chemistry;* **43** (2007) pp. 361-379.

[18] Lee T.S., Chung J.N. Mathematical Modeling and Numerical Simulation of a Fischer–Tropsch Packed Bed Reactor and Its Thermal Management for Liquid Hydrocarbon Fuel Production using Biomass Syngas. *Energy Fuels* **26** (2012) pp. 1363−1379.

[19] den Breejen J.P., Radstake P.B, Bezemer G.L., Bitter J.H. Froseth V., Holmen A., de Jong K.P. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *J. American Chemical Society.;* **131** (2009) pp. 7197-7203.

[20] Todic B., Bhatelia T., Froment G.F., Ma W., Jacobs G., Davis B.H., Bukur D.B. Kinetic modeling of Fischer-Tropsch synthesis in a slurry reactor on Co-Re/Al_2O_3 catalyst. *I&EC research*; **52** (2013): pp. 669-679.

[21] Shetty S., van Santen R.A. Co dissociation on Ru and CO surfaces: The initial step in Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today;* **171** (2011) pp. 168-173.

[22] Yan Z., Wang Z., Bukur D.B., Goodman W.D. Fischer-Tropsch synthesis on a model Co/SiO_2 catalyst. *Journal of catalysis;* **268** (2009) pp. 196-200.

[23] van Djik H.A.J., Hoebink J.H.B.J., Schouten J.C. A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part-2: Model quantification. *Topics in catalysis;* **26** (2003) pp.111-119.

[24] van Djik H.A.J., Hoebink J.H.B.J., Schouten J.C. A mechanistic study of the Fischer-Tropsch synthesis using transient isotopic tracing. Part-1: Model identification and discrimination. *Topics in catalysis;* **26** (2003) pp.163-171.

[25] van der Laan G.P., Beenackers A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*; **41:3-4** (1999); pp. 255-318.

[26] Teng B.T., Chang J., Zhang C.H., Cao D.B., Yang J., Liu Y., Guo X.H., Xiang H.W., Li Y.W. A comprehensive kinetics model of Fischer-Tropsch synthesis on an industrial Fe-Mn catalyst. *Applied Catalysis A: General*. **301** (2006): pp. 39-50.

Appendix 1. Fischer-Tropsch detailed mechanism

The elementary reactions steps are given at Table 1 (See main text). Steps 3, 7 and 8 are considered determining steps, meanwhile remaining steps are considered to be at quasi-equilibrium due to their faster transformation.
Quasi-equilibrium reaction rates of each elementary step can be written as follows. From each reaction rate is feasible derive the fraction of surface intermediates at catalyst.

$$r_1 = k_1 P_{CO} \theta_L - k_1' \theta_{CO} = 0$$
$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta_L$$
$$r_2 = k_2 P_{H_2} {\theta_L}^2 - k_2' {\theta_H}^2 = 0$$
$$\theta_H = \sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \theta_L$$
$$r_6 = k_6 \theta_{OH} \theta_H - k_6' P_{H_2O} {\theta_L}^2 = 0$$
$$\theta_{OH} = \frac{1}{\sqrt{K_2} K_6} \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} \theta_L$$

Concentration of C_nH_{2n+1}* intermediary species can be written in function of partial pressures P_{CO} y P_{H2}. Applying steady-state approximation.

For n = 1:

$$-\frac{d[{CH_3}^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_H - k_3 \theta_{CO} \theta_{CH_3} - k_{7M} \theta_H \theta_{CH_3} = 0$$

It is obtained the fraction of θ_{CH_3} surface intermediate

$$\theta_{CH_3} = \frac{k_3 \theta_{CO} \theta_H}{k_3 \theta_{CO} + k_{7M} \theta_H} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}} \theta_H$$

If it is defined a new parameter called ASF parameter, what measures the chain growth probability

$$\alpha_1 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7M} \sqrt{K_2 P_{H_2}}}$$

Therefore:

$$\theta_{CH_3} = \alpha_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \theta_L$$

For n = 2:

$$-\frac{d[{C_2H_5}^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_{CH_3} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_2H_5} - k_{7E} \theta_H \theta_{C_2H_5} + k_{8E} \theta_L \theta_{C_2H_5} = 0$$

In analogous way:

$$\theta_{C_2H_5} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}} \theta_{CH_3}$$

$$\alpha_2 = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_{7E} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_{8E}}$$
$$\theta_{C_2H_5} = \alpha_1 \alpha_2 \sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \theta_L$$

For n ≥ 3:

$$-\frac{d[{C_nH_{2n+1}}^*]}{dt} = k_3 \theta_{CO} \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_nH_{2n+1}} - k_7 \theta_H \theta_{C_nH_{2n+1}} - k_8 \theta_L \theta_{C_nH_{2n+1}}$$
$$0 = k_3 \theta_{CO} \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}} - k_3 \theta_{CO} \theta_{C_nH_{2n+1}} - k_7 \theta_H \theta_{C_nH_{2n+1}} - k_8 \theta_L \theta_{C_nH_{2n+1}}$$

$$\theta_{C_nH_{2n+1}} = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + k_7 \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_8} \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}} \qquad n \geq 3$$

Since k_7 and k_8 depend to carbon chain length in both n-paraffins and 1-olefins, using single-event micro kinetics:

$$k_7 = n_{ep_n} \widetilde{k_7} \qquad n \geq 3$$
$$k_8 = n_{eo_n} \widetilde{k_8} \qquad n \geq 3$$
$$\alpha_n = \frac{k_3 K_1 P_{CO}}{k_3 K_1 P_{CO} + n_{ep_n} \widetilde{k_7} \sqrt{K_2 P_{H_2}} + k_8 n_{eo_n} \widetilde{k_8}}$$
$$\theta_{C_nH_{2n+1}} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \sqrt{K_2 P_{H_2}}\, \theta_L$$

Obtaining $C_{n-1}H_{2n-1}CHO$* intermediary species:

For n = 1:

$$r_5 = k_5 \theta_{CH_2O} {\theta_H}^2 - k_5' \theta_{CH_3} \theta_{OH} \theta_L = 0$$

$$\theta_{CH_2O} = \frac{1}{K_5} \frac{\theta_{CH_3} \theta_{OH} \theta_L}{{\theta_H}^2}$$

Replacing all known variables, it becomes to:

$$\theta_{CH_2O} = \alpha_1 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

For n = 2:

$$r_5 = k_5 \theta_{CH_3CHO} {\theta_H}^2 - k_5' \theta_{C_2H_5} \theta_{OH} \theta_L = 0$$
$$\theta_{CH_3CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

In the same way for n ≥ 3:

$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO} = \alpha_1 \alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \frac{1}{K_2 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \theta_L$$

Obtaining $C_{n-1}H2_{n-1}CO$* intermediary species:

$$r_4 = k_4 \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} \theta_H - k_4' \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO} \theta_L = 0$$
$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} = \frac{1}{K_4} \frac{\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO}}{\theta_H} \theta_L$$

For n = 1:

$$\theta_{HCO} = \alpha_1 \frac{1}{{K_2}^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{{P_{H_2}}^{1.5}} \theta_L$$

For n = 2:

$$\theta_{CH_3CO} = \alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{{K_2}^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{{P_{H_2}}^{1.5}} \theta_L$$

For n ≥ 3:

$$\theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} = \alpha_1\alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \frac{1}{{K_2}^{1.5} K_4 K_5 K_6} \frac{P_{H_2O}}{{P_{H_2}}^{1.5}} \theta_L$$

Finally, fraction of surface intermediates is written as:

$$1 = \theta_L + \theta_{CO} + \theta_H + \theta_{OH} + \theta_{CH_3} + \theta_{C_2H_5} + \sum_{j=3}^{n} \theta_{C_nH_{2n+1}} + \theta_{HCO} + \theta_{CH_3CO} + \sum_{j=3}^{n} \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CO} + \theta_{CH_2O} + \theta_{CH_3CHO} + \sum_{j=3}^{n} \theta_{C_{n-1}H_{2n-1}CHO}$$

Solving to fraction of vacant sites θ_L is derived the next expression:

$$\theta_L = \left[\begin{array}{c} 1 + K_1P_{CO} + \sqrt{K_2P_{H_2}} + \frac{1}{\sqrt{K_2}K_6} \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{P_{H_2}}} + \\ \left(\sqrt{K_2P_{H_2}} + \frac{1}{K_2K_5K_6} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \frac{1}{{K_2}^{1.5}K_4K_5K_6} \frac{P_{H_2O}}{{P_{H_2}}^{1.5}} \right) \\ \left(\alpha_1 + \alpha_1\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2 \sum_{i=3}^{n} \prod_{i=3}^{n} \alpha_i \right) \end{array} \right]^{-1}$$

Reaction rates to methane, ethane, n-paraffins, ethylene and 1-olefins formation are (in agreement with Table 2):

$$R_{CH_4} = k_{7M}\theta_{CH_3}\theta_H = k_{7M}K_2P_{H_2}\alpha_1{\theta_L}^2$$

$$R_{C_2H_6} = k_{7E}\theta_{C_2H_5}\theta_H = k_{7E}K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2{\theta_L}^2$$

$$R_{C_nH_{2n+2}} = \theta_{C_nH_{2n+1}}\theta_H = n_{ep_n}\widetilde{k_7}K_2P_{H_2}\alpha_1\alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i {\theta_L}^2 ; \quad n \geq 3$$

$$R_{C_2H_4} = k_{8E}\theta_{C_2H_5}\theta_L = k_{8E}\sqrt{K_2P_{H_2}}\,\alpha_1\alpha_2{\theta_L}^2;$$

$$R_{C_nH_{2n}} = \theta_{C_nH_{2n+1}}\theta_L = n_{eo_n}\widetilde{k_8}\sqrt{K_2P_{H_2}}\,\alpha_1\alpha_2 \prod_{i=3}^{n} \alpha_i {\theta_L}^2; \quad n \geq 3$$

Remain net reaction rates are derived from n-paraffin and 1-olefin stoichiometry:

n-paraffins:

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

1-olefins:

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$$

Therefore:

$$R_{CO} = \sum_{1}^{n} n(R_{C_nH_{2n+2}} + R_{C_nH_{2n}})$$

$$R_{H_2} = \sum_{1}^{n} [(2n+1)R_{C_nH_{2n+2}} + 2nR_{C_nH_{2n}}]$$

$$R_{H_2O} = -R_{CO}$$

Appendix 2. Calculation of global symmetry numbers

Global symmetry numbers of *n*-paraffins (Table A2.1) and 1-olefins (Table A2.2) were calculated taking into account probable symmetry conformations.

Table A2.1. Global symmetry and number of single-events of *n*-paraffins growth.

Carbon Numbers	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$\sigma_{gl,p}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	18	3
4	18	6	18	3
5	36	12	18	3
6	72	24	18	3
7	144	48	18	3
8	288	96	18	3
9	576	192	18	3
10	1152	384	18	3
11	2304	768	18	3
12	4608	1536	18	3
13	9216	3072	18	3
14	18432	6144	18	3
15	36864	12288	18	3
16	73828	24576	18	3
17	147456	49152	18	3

Table A2.2. Global symmetry and number of single-events of *1*-olefins growth.

Carbon Numbers	$\sigma_{gl,r}$	$\sigma_{gl,\neq}$	$\sigma_{gl,p}$	$n_e = \sigma_{gl,r}/\sigma_{gl,\neq}$
3	9	3	3	3
4	18	9	3	2
5	36	27	3	1.33
6	72	81	3	0.89
7	144	243	3	0.59
8	288	729	3	0.40
9	576	2187	3	0.26
10	1152	6561	3	0.18
11	2304	19683	3	0.12
12	4608	59049	3	0.08
13	9216	177147	3	0.05
14	18432	531441	3	0.03
15	36864	1594323	3	0.02
16	73828	4782959	3	0.02
17	147456	14348907	3	0.01

Mars van Krevelen mechanism for the selective partial oxidation of ethane

Paola Mora-Briseño [¥],
Horacio González-Rodríguez,
Rafael Huirache-Acuña,
Rafael Maya-Yescas *
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
[¥] pao.morab@gmail.com, * rmayay@umich.mx

Carlos-Omar Castillo-Araiza
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México

Gladys Jiménez-García
Departamento de Ingeniería Biomédica
Instituto Tecnológico de Pátzcuaro
Pátzcuaro, Michoacán, México

***Abstract*— Ethylene is the most important olefin in the petrochemical context, since it is the main raw material for the production of polymers. Traditional production of ethylene via thermal cracking and catalytic dehydrogenation consumes large amounts of energy, hence selective catalytic oxidation of ethane has been considered as an attractive alternative production path [1]. Recently, a very efficient and promising catalysts for selective catalytic oxidation of ethane, which consists of multi-metallic mixed oxides of Mo, Te, V, and Nb, has been published [1]. It is also noteworthy that the MoVTeNbO system starts to be active at temperatures below 400° C, substantially lower than the one required by commercial thermal processes. In this work, a kinetic mechanism based on Mars-van Krevelen (MvK) formalism is proposed for this complex reaction, considering the surface itself as active part in the reaction [10]. Red-ox steps on active sites are considered as the controlling ones, and the rest of transformations are considered as pseudo-steady steps. It is noticed that there is competition for reduced sites on the catalytic surface, mainly between oxygen molecules and water ones, which adsorb strongly on this sites. These results are in agreement with experimental observation [1] of reaction rates diminishing proportionally to partial pressure of water.**

Keywords*— *Ethane selective partial oxidation, chemical reaction scheme, Mars-van Krevelen kinetics, multimetallic oxides catalyst.

I. INTRODUCTION

Ethylene is one of the most important building blocks in the chemical industry; it is used to synthesize polymers, styrene, ethylene oxide, vinyl chloride and vinyl acetate monomers, functionalized hydrocarbons and many other basic and intermediate products. At present, commercial ethylene is mainly produced from thermal disintegration of hydrocarbons (e.g. ethane, naphtha, gas oils, etc.), with a small contribution from gasoil in catalytic cracking (FCC process). The ethylene market follows an increase related to world population growth; therefore, demand for ethylene is expected to increase steadily over the next years. [1]. Aware of the importance of ethylene as a feedstock for the petrochemical industry, there is a special interest in its production, since the growth of its global demand is between 2 and 3% per year. By 2014, global ethylene production capacity was over 146 million tonnes per year, and estimates suggest that ethylene supplies should exceed 160 million tonnes by 2020. The largest producers are the United States (28.12 million tonnes / year), China (13.78 million tonnes / year) and Saudi Arabia (13.15 million tonnes / year), setting the national industry (Mexico) underneath these with a production of 0.99 million tonnes / year [2].

In fact, the production of chemicals from alkanes through oxidative processes has been one of the most studied subjects in recent decades. As noted by Bradzil [3]: "The direct conversion of ethane and propane to chemical intermediates has the potential to radically transform the chemical industry. The effectiveness of the catalyst, that is the activity for the alkane conversion of and the selectivity to desired products, will ultimately determine the economic attractiveness of an alkane-based chemical process. The successful commercial technologies will be those that link catalyst performance characteristics with innovative process designs". However, in the case of alkenes produced from alkenes, the lower cost of the feedstock material is not a real incentive, since current commercial technologies from olefin production already use fuel grade feedstock. In this case, conversely, the improved energy efficiency (ODH is exothermic, meanwhile dehydrogenation and cracking are endothermal), and process simplicity are the effective incentives [4].

II. REACTION MECHANISMS

For heterogeneous reactions the catalyst is characterized by the presence of active sites on its surface. Presence of catalyst promotes formation of intermediate species on its surface, performing reactions as a sequence of elementary steps, continuously repeated. Catalyst may be recovered after each reaction cycle; therefore, a heterogeneous catalytic reaction can be defined by at least three different steps:

1) Adsorption of reactants on reactive surface.

2) Transformation of the adsorbed complex.

3) Desorption of the products from reactive surface.

During the first step, one or more of the reactants form a bond to the catalyst surface, process called adsorption. The reaction mechanism for the second step depends on how the adsorption occurs on the surface of the catalyst. Therefore, there are several accepted mechanisms, the main ones are:

a) Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

b) Eley-Rideal.

c) Mars van Krevelen (MvK).

Langmiur Hinshelwood Mechanism. In this reaction mechanism, all reactants are adsorbed to the surface, before the reaction takes place. Surface diffusion facilitates interaction between adsorbed molecules, and finally the product of the reaction desorbs. In this type of mechanism, the reactivity is higher when a stoichiometric amount of reagent adsorbs on the surface, and both reactants are completely dispersed on the surface. Most catalytic reactions are modelled by this mechanism.

Eley-Rideal Mechanism. In this type of mechanism only one of the reactants is adsorbed on the surface, and interacts directly with the species in the gas phase, followed by desorption of the reaction product. Greater coverage of the adsorbed species, as well as a higher pressure of the other gas, produces a higher reaction rate.

Mars van Krevelen Mechanism (MvK), this mechanism is an approximation for oxidation reactions on metal oxides catalysts, mainly transition, using the notion of cyclic reduction-oxidation (Redox) reactions of the catalyst with a gas molecule (substrate or O_2). MvK has reached considerable popularity in heterogeneous catalytic reactions. It determines the concentration (in steady state) of oxygen interacting with the solid catalytic lattice by considering that the rate of oxygen removal is equal to the rate of oxygen adsorption, which assumes the generation of a steady state between the reduction of active sites of the catalyst by organic compounds and the oxidation of reduced active sites of the catalyst.

In the case of mixed oxides catalysts, oxygen dissociation occurs at different sites in the lattice. This reaction promotes high oxygen mobility, as is the case for MoVTeNbO catalysts. Therefore, selective oxidation of ethane is considered to follow Mars van Krevelen mechanism [5].

III. Partial Selective Oxidation versus Steam Cracking

An alternative to substitute the processes of steam cracking and catalytic disintegration in the production of ethylene is the partial selective oxidation of ethane, this proposal presents several advantages with respect to the conventional processes: the main one is the energy saving because the reaction is exothermic, allowing the process to be carried out at temperatures lower than those of steam cracking, which decreases the deactivation of the catalyst by sintering [6,7].

Ethane cracking with steam is carried out at high temperatures (between 800° C and 900° C); which provokes this industrial process the most energy consuming in the chemical industry. Total energy demand is 17-21 GJ / tonne of ethylene (from ethane), which generates approximately 70% of the total cost of production in the process. The CO_2 emissions generated in the process are approximately 180-200 million tons worldwide; from 1.0-1.2 tCO_2 / tC_2H_6 [8, 9].

In contrast, energy consumption by partial selective oxidation is estimated about 1.5 GJ / tC_2H_6 ethylene (from ethane). As consequence of selective oxidation of ethane being exothermal, emissions generated are 0.09 tCO_2 / tC_2H_6; decreasing 92% with respect to steam cracking. Therefore knowledge of the mechanism of this reaction represents opportunities of energetic savings and environmental care.

IV. Methodology

A. *Heterogeneous laboratory reactors*

Tubular flow reactors operated in differential, integral or recirculation regime are very common to investigate kinetics of solid-gas catalytic reactions [10].

For the design of the industrial reactor, it is necessary to determine intrinsic rate and selectivity equations with data obtained from the laboratory reactor. These values are used to develop the mathematical model of the reactor at large scale. In laboratory investigations there are certain advantages in the use of stirred tank reactors for kinetic studies. A steady-state operation is achieved with well-defined residence time conditions, as well as uniform concentrations in the fluid and in the solid catalyst. Also, isothermal behaviour of the fluid phase can be reached. Mass balance equation (1) is integrated easily, to compare theoretical and experimental data [10].

$$|rd \quad = F \tag{1}$$

Here:

|r = total reaction rate per unit mass of the catalyst.

W = mass of catalyst.

F = reactant feed rate.

x = reactant conversion.

B. *Probable Reactions*

After analysis of possible independent reactions taking place in this system, the following set of reactions for catalytic dehydrogenation are considered:

$$C_2H_6 + 1/2\ O_2 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O \tag{A}$$

$$C_2H_4 + 1/2\ O_2 \leftrightarrow C_2H_2 + H_2O \tag{B}$$

$$C_2H_2 + 3/2\ O_2 \leftrightarrow 2\ CO + H_2O \tag{C}$$

$$CO + 1/2\ O_2 \leftrightarrow CO_2 \tag{D}$$

V. MARS VAN KREVELEN MECHANISM

A. *Elementary steps of reaction*

According to the assumptions of MvK, the controlling step is the adsorption of the oxygen molecule on the catalytic surface with the consequent oxidation of two active sites in the lattice (Table I). This is a reversible reaction, which could release the oxygen recovering the two reduced sites; therefore kinetics is proposed for this first elementary step (2).

The following elementary steps (3-12) are considered in equilibrium (Table I); the sequence followed until desorption of products is shown. Desorption equilibrium constants are written in the meaning of adsorption for algebraic purposes. It should be noticed that (12) was written by formality (Table I), but in this catalyst it is most likely that $K_{CO2} \rightarrow 0$. This consideration will be followed from now on.

TABLE I. REACTION ELEMENTARY STEPS.

Elementary step	Reaction rate	
$O_2 + 2\ L_R \leftrightarrow 2\ L_O$	$\lvert r_{redox} = k_{redox}\theta_R^2 p_{O2} - k'_{redox}\theta_O^2$	(2)
	Equilibrium constant	
Ethane adsorption: $C_2H_6 + L_O \leftrightarrow C_2H_6{\bullet}L$	$K_{C2H6} = \frac{\theta_{C2H6\bullet L}}{\theta_O\ p_{C2H6}}$	(3)
Oxidation of ethane: $C_2H_6{\bullet}L + L_O \leftrightarrow C_2H_4{\bullet}L + H{\bullet}L{\bullet}H$	$K_{C2H6\bullet L} = \frac{\theta_{C2H4\bullet L}\ \theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O\ \theta_{C2H6\bullet L}}$	(4)
Desorption of ethylene: $C_2H_4{\bullet}L \leftrightarrow C_2H_4 + L_O$	$K_{C2H4} = \frac{\theta_{C2H4\bullet L}}{\theta_O\ p_{C2H4}}$	(5)
Desorption of water: $H{\bullet}L{\bullet}H \leftrightarrow H_2O + L_R$	$K_{H2O} = \frac{\theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_R\ p_{H2O}}$	(6)
Oxidation of ethylene: $C_2H_4{\bullet}L + L_O \leftrightarrow C_2H_2{\bullet}L + H{\bullet}L{\bullet}H$	$K_{C2H4\bullet L} = \frac{\theta_{C2H2\bullet L}\ \theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O\ \theta_{C2H4\bullet L}}$	(7)
Oxidation of acetylene: $C_2H_2{\bullet}L + L_O \leftrightarrow C_2{\bullet}L + H{\bullet}L{\bullet}H$	$K_{C2H2\bullet L} = \frac{\theta_{C2\bullet L}\ \theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O\ \theta_{C2H2\bullet L}}$	(8)
Partial oxidation of carbon: $C_2{\bullet}L + L_O \leftrightarrow 2\ C{\bullet}L$	$K_{C2\bullet L} = \frac{\theta_{C\bullet L}^2}{\theta_O\ \theta_{C2\bullet L}}$	(9)
Desorption of carbon monoxide: $C{\bullet}L \leftrightarrow CO + L_R$	$K_{CO} = \frac{\theta_{C\bullet L}}{\theta_R\ p_{CO}}$	(10)
Complete carbon oxidation: $C{\bullet}L + L_O \leftrightarrow L{\bullet}C{\bullet}L$	$K_{C\bullet L} = \frac{\theta_{L\bullet C\bullet L}}{\theta_O\ \theta_{C\bullet L}}$	(11)
Desorption of carbon dioxide: $L{\bullet}C{\bullet}L \leftrightarrow CO_2 + 2\ L_R$	$K_{CO2} = \frac{\theta_{L\bullet C\bullet L}}{\theta_R^2\ p_{CO2}}$	(12)

Once the reaction scheme is proposed, the balance of total sites (9 different kinds) is performed on the catalytic surface (13a). Now, in order to find the functionality between the fractions of sites occupied by compounds that were adsorbed from the gas phase, each fraction is obtained from its corresponding equilibrium equation. For sites that are being changed by surface transformations, it is necessary to perform some algebraic operations (see APPENDIX 1).

$$\theta_T = 1 = \theta_O + \theta_R + \theta_{C2H6\text{-}L} + \theta_{C2H4\text{-}L} + \theta_{C2H2\text{-}L} + \theta_{C2\text{-}L} + \theta_{C\text{-}L} + \theta_{L\text{-}C\text{-}L} + \theta_{H\text{-}L\text{-}H} \quad (13a)$$

Substituting the expressions for the reduced and oxidized sites in (2), the rate reaction of controlling step is obtained; in other words, the intrinsic rate of reaction is given by (14)

$$|r_{O\ -R} = \frac{C_T^2\left[\bar{R}_1^2 k_O\left(\frac{p_{C2H6}^2 p_{O2}}{p_{H2O}^2}\right)^2 - k_R\right]}{\left(1 + \bar{R}_1\frac{p_{C2H6}}{p_{C2H4}p_{H2O}} + K_{C2H6}p_{C2H6} + K_{C2H4}p_{C2H4} + \bar{R}_2\frac{p_{C2H4}^2}{p_{C2H6}} + \bar{R}_3\frac{p_{C2H4}^3}{p_{C2H6}^2} + \bar{R}_4\frac{p_{C2H6}p_C}{p_{C2H4}p_{H2O}} + \bar{R}_5\frac{p_{C2H6}}{p_{C2H4}}\right)^2} \quad (14)$$

Here, C_{TS} is the total concentration of sites on the catalyst, which remains constant, according to the assumptions that start from the development of the MvK mechanism.

In order to simplify (14), some constants were grouped (see APPENDIX 1), obtaining equation (15). This simplified notation is expected to facilitate the method to be used for estimation of kinetic rate parameters.

$$|r_{O\ -R} = \frac{AK_{T\ 3O} - K_{T\ 3R}}{\left(1 + B\bar{R}_1 + CK_{C2H6} + D_{\ C2H4} + E\bar{R}_2 + F\bar{R}_3 + G_{\ 5}\right)^2} \quad (15)$$

This form of the kinetic rate is able to explain strong competition reduce sites on the catalyst surface by water, oxygen and some carbon monoxide; this fact has been observed experimentally [11]. Additionally, it predicts possible production of acetylene, which could be instantaneously oxidized, and as consequence it is not detectable in the reaction mixture.

B. *Table of moles*

According to the experimental data (see APPENDIX 2), and the possible reactions previously raised, tables of balance of moles (Table II) were developed for each one of the experiments. The objective was to determine reaction advances (ε_k; k= 1..4), taking as additional data selectivity (22-23) and relationships between reaction advances (24-26). Finally, global conversion for the controlling step reaction is calculated (27). These data were used to adjust the kinetic parameters.

$$\sigma_1 = \frac{\dot{m}_{C_2H_4,o}}{\dot{m}_{C_2H_6,(i=o)}} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (22)$$

$$\sigma_2 = \frac{\dot{m}_{CO_2,o}}{\dot{m}_{CO,o}} = \frac{2\varepsilon_3}{2\varepsilon_2} \quad (23)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_2}{(1-\sigma_1)} \quad (24)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_3}{\sigma_2} \quad (25)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_3}{\sigma_2(1-\sigma_1)} \quad (26)$$

$$\xi_{O-R} = \frac{\frac{1}{2}\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_3}{n_{O2e}} \quad (27)$$

TABLE II. MOLES BALANCE FOR REACTIONS (A-D).

molecule	Input (mole/s)	Output (mole/s)	ε_1 (mole/s)	ε_2 (mole/s)	ε_3 (mole/s)
O_2	n_{O2e}	$n_{O2s}=n_{O2e}-1/2\varepsilon_1-2\varepsilon_2-\varepsilon_3$			
C_2H_6	n_{C2H6e}	$n_{C2H6s}=n_{C2H6e}-\varepsilon_2$	$n_{C2H6e}-n_{C2H6s}$		
C_2H_4	0	$n_{C2H4s}=\varepsilon_1-\varepsilon_2$			
CO	0	$n_{COs}=2\varepsilon_2$		$n_{COs}/2$	
CO_2	0	$n_{CO2s}=2\varepsilon_3$			$n_{CO2s}/2$
H_2O	0	$n_{H2Os}=\varepsilon_1+2\varepsilon_2$			
N_2	n_{N2e}	$n_{N2s}=n_{N2e}$			

VI. ESTIMATION OF KINETIC RATE PRAMETERES

The next step of this work corresponds to the estimation of parameters for the kinetic rate equation (15), in this case finding the minimum for the estimation errors of prediction of yield to products (28). The only constraint imposed was that kinetic parameters should be non-negative (29).

$$\min\left[\varepsilon_S^2 = \sum_i (F_{i,p} - F_{i,E})^2\right] \quad (28)$$

Here i= C_2H_6, C_2H_4, O_2, CO, CO_2, H_2O.

Subject to:

$$K_{T,1o}, K_{T,1red}, \check{K}_1, K_{C_2H_6}, K_{C_2H_4}, \check{K}_2, \check{K}_3, \check{K}_5 \geq 0 \quad (29)$$

The selected optimisation method, based on the conjugated logic directions, is a combination of the works of Davidon and Fletcher-Powell. This method is considered by the experts of this field as one of the most efficient algorithms to calculate local optimum points in differential functions of several variables [12].

Estimated values of kinetic parameters are giving in Table III. A graph of comparison of predicted versus experimental results (Fig. 1) shows reasonable adjustment with errors ranging between ±7%. Therefore, the proposed MvK mechanism is useful to be used for preliminary reactor design for selective partial dehydrogenation of ethane. This process is more advantageous than thermal decomposition ones, in terms of energy savings and minimisation of environmental impact.

TABLE II. KINETIC PARAMETERS FOR REACTION (15).

A	$2.563\text{x}10^{03}$
B	$8.121\text{x}10^{02}$
C	$1.239\text{x}10^{03}$
D	$0.515\text{x}10^{00}$
E	$3.127\text{x}10^{-06}$
F	$1.839\text{x}10^{01}$
G	$4.216\text{x}10^{02}$
K_{TS1ox}	$5.698\text{x}10^{-01}$
K_{TS1red}	$4.477\text{x}10^{-01}$

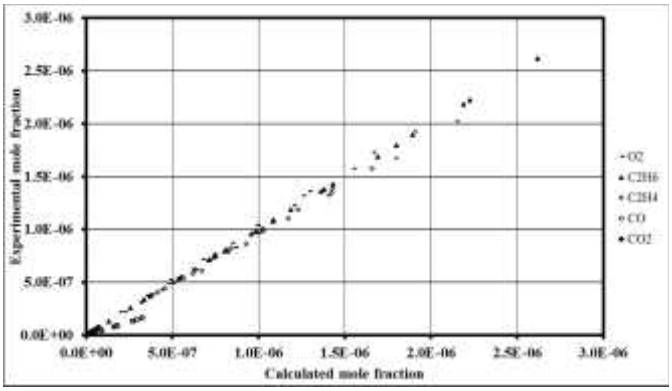


FIGURE 1. PREDICTED VERSUS OBSERVED RESULTS USING PROPOSED MVK KINETICS.

VII. CONCLUSIONS

- A detailed Mars van Krevelen mechanism was developed to explain the selective partial oxidation of ethane to ethylene.
- The proposed mechanism is useful to be used for preliminary reactor design for selective partial dehydrogenation of ethane.
- The emissions generated are 0.09 tCO_2/tC_2H_6 by selective oxidation from ethane, decreasing 92% emissions with respect to steam cracking. Taking advantage of this process and study the mechanisms of reaction represents great energetic and environmental interests.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors thank financial support by Scientific Research Coordination (UMSNH-México); PMB acknowledges MsC scholarship, and COCA, HGR, RHA GJG, and RMY aknowledege researcher grants by CONACYT-México.

NOTATION

F_i = molar flow of molecule *i*.

n_{O2e}, n_{O2s} = number of moles of O_2 that enter and leave respectively.

n_{C2H6e}, n_{C2H6s} = number of moles of C_2H_6 that enter and leave respectively.

n_{N2}= number of moles of N_2 that enter and leave respectively

n_{C2H4s}= number of moles of C_2H_4 that leave.

n_{COs} = number of moles of CO that leave.

n_{CO2s}= number of moles of CO_2 that leave.

n_{H2Os}= number of moles of H_2O that leave.

REFERENCES

[1] Jaime S. Valente, R. Quintana-Solórzano, H. Armendáriz-Herrera, G. Barragán-Rodríguez, and J. M. López-Nieto. Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTeNbO mixed-oxide catalyst. Ind.Eng.Chem.Res. 53 (2014) 1775–1786.

[2] R. Brelsford. Rising demand, low-cost feed spur ethylene capacity growth. Oil & Gas Journal, 112(1): p.p. 90–98, 2014.

[3] J.F. Bradzil, Top. Cat. 38 (2006) 289.

[4] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from comercial implementation? Catalysis Today, 2008.

[5] Santen, R. A. Van. Theoretical Heterogeneous Catalyst. World Scientific Lecture and Course Notes in Chemistry -Vol. 5. Singapure, 1991. Chap. 4-5.

[6] Morris D. Argyle, Kaidong Chen, Alexis T. Bell, and Enrique Iglesia. Ethane Oxidative Dehydrogenation Pathways on Vanadium Oxide Catalysts. J. Phys. Chem. B, Vol. 106, pags. 5421-5427. 2002.

[7] Grabowski, R. Kinetics of Oxidative Dehydrogenation of C2 −C3 Alkanes on Oxide Catalysts. Catalysis Reviews, Vol. 48, pags. 199-268. 2006.

[8] T. Ren, M. Patel y K. Blok. Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes. Energy, 31(4):425–451, 2006.

[9] T. Ren, M.K. Patel y K. Blok. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO_2 emissions and production costs. Energy, 33(5):817–833, 2008.

[10] J.M. Smith. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill Book Company. 1991. Chap 11.

[11] G. Che-Galicia, R. Quintana-Solórzano, R.S. Ruiz-Martínez, J.S. Valente, C.O. Castillo-Araiza. Kinetic modeling of th oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over a MoVTeNbO catalytic system. Chem.Eng.J. 252 (2014) 75–88.

[12] J. Prawda Witenberg. Métodos y Modelos de Investigación de Operaciones. Editorial Limusa. México, D.F., 1976. Chap. 7.

APPENDIX 1. Algebraic development of reaction mechanism

$$\theta_{C2H6\bullet L} = K_{C2H6} p_{C2H6} \theta_O \quad (3b)$$

$$\theta_{C2H4\bullet L} = K_{C2H4} p_{C2H4} \theta_O \quad (5b)$$

$$\theta_{H\bullet L\bullet H} = K_{H2O} p_{H2O} \theta_R \quad (6b)$$

$$\theta_{C\bullet L} = K_{CO} p_{CO} \theta_R \quad (11b)$$

$$\theta_{L\bullet C\bullet L} = K_{CO2} p_{CO2} \theta_R^2 \approx 0 \quad (12b)$$

From Eq.	This relationship is obtained:	
(3b→5b)	$\frac{\theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O} = \frac{K_{C2H6\bullet L}\theta_{C2H6\bullet L}}{\theta_{C2H4\bullet L}}$	(3c)
(3c→6b)	$\frac{\theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O} = \frac{K_{C2H4\bullet L}\theta_{C2H4\bullet L}}{\theta_{C2H2\bullet L}}$	(6c)
(8→7b)	$\frac{\theta_{H\bullet L\bullet H}}{\theta_O} = \frac{K_{C2H2\bullet L}\theta_{C2H2\bullet L}}{\theta_{C2\bullet L}}$	(7c)
(3c=6c)	$\theta_{C2H2\bullet L} = \frac{K_{C2H4\bullet L}K_{C2H4}^2}{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}} \frac{p_{C2H4}^2}{p_{C2H6}} \theta_O$	(6d)
(3c=7c)	$\theta_{C2\bullet L} = \frac{K_{C2H2\bullet L}K_{C2H4\bullet L}K_{C2H4}^3}{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}^2} \frac{p_{C2H4}^3}{p_{C2H6}^2} \theta_O$	(7d)
(5b)	$\theta_R = \frac{\theta_{H\bullet L\bullet H}}{K_{H2O} p_{H2O}}$	(13b)
(3c→5c)	$\theta_R = \frac{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}p_{C2H6}}{K_{C2H4}p_{C2H4}K_{H2O}p_{H2O}} \theta_O$	(13c)
(9c→5d)	$\theta_{C\bullet L} = \frac{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}K_{CO}p_{C2H6}p_{CO}}{K_{C2H4}p_{C2H4}K_{H2O}p_{H2O}} \theta_O$	(9d)

And now all sites can be substituted, according to their relationship with oxidized sites in (12), obtaining:

$$1 = \theta_{\square} = \theta_{\square}\left(1 + \frac{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}p_{C2H6}}{K_{C2H4}p_{C2H4}K_{H2O}p_{H2O}} + K_{C2H6}p_{C2H6} + K_{C2H4}p_{C2H4} + \frac{K_{C2H4\bullet L}K_{C2H4}^2 p_{C2H4}^2}{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}^2 p_{C2H6}^2} + \frac{K_{C2H2\bullet L}K_{C2H4\bullet L}K_{C2H4}^3 p_{C2H4}^3}{K_{C2H6\bullet L}^2 K_{C2H6}^2 p_{C2H6}^2} + \frac{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}K_{C\bullet L}p_{C2H6}p_{C\bullet L}}{K_{C2H4}p_{C2H4}K_{H2O}p_{H2O}} + 0 + \frac{K_{C2H6\bullet L}K_{C2H6}p_{C2H6}}{K_{C2H4}p_{C2H4}}\right) \quad (14a)$$

For the purpose of match up, some constants are grouped:

$$\check{K}_1 = \frac{K_{C_2H_6\cdot L}K_{C_2H_6}}{K_{C_2H_4}K_{H_2O}} \quad (15a)$$

$$\check{K}_2 = \frac{K_{C_2H_4\cdot L}K_{C_2H_4}^2}{K_{C_2H_6\cdot L}K_{C_2H_6}} \quad (15b)$$

$$\check{K}_3 = \frac{K_{C_2H_2\cdot L}K_{C_2H_4\cdot L}K_{C_2H_4}^3}{K_{C_2H_6\cdot L}^2 K_{C_2H_6}^2} \quad (15c)$$

$$\check{K}_4 = \frac{K_{C_2H_6\cdot L}K_{C_2H_6}K_{C\cdot L}}{K_{C_2H_4}K_{H_2O}} \quad (15d)$$

$$\check{K}_5 = \frac{K_{C_2H_6\cdot L}K_{C_2H_6}}{K_{C_2H_4}} \quad (15e)$$

Substituting the expressions for the reduced and oxidized sites in (2), the rate reaction of controlling step is obtained; in other words, the intrinsic rate of reaction is given by (14).

In order to simplify (14), some constants were grouped:

$$K_{T\ 1a} = C_{T_a}{}^2 \check{K}_1{}^2 k_a \quad (15f)$$

$$K_{T\ 1r} = C_T{}^2 k_r \quad (15g)$$

$$A = \frac{P_{C_2H_6}{}^2 P_{C_2}}{P_{H_2O}{}^2} \quad (16a)$$

$$B = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}P_{H_2O}} \quad (16b)$$

$$C = P_{C_2H_6} \quad (16c)$$

$$D = P_{C_2H_4} \quad (16d)$$

$$E = \frac{P_{C_2H_4}{}^2}{P_{C_2H_6}} \quad (16e)$$

$$F = \frac{P_{C_2H_4}{}^3}{P_{C_2H_6}{}^2} \quad (16f)$$

$$G = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}} \quad (16g)$$

This simplified notation (in 15) is expected to facilitate the method to be used for estimation of kinetic rate parameters.



APPENDIX 2. Summary of experimental data used in the fitting of kinetic rate

TABLE A.2.1. EXPERIMENTAL DATA FROM [11].

Experiment	n_{O20}	ε_1	ε_2	ε_3	σ_1	σ_2	$\varepsilon_{ox\text{-}red}$
1	2.43941E-06	5.17504E-07	1.29376E-08	8.79757E-09	0.97500	0.68000	0.12029
2	2.03284E-06	4.25516E-07	1.13538E-08	7.46995E-09	0.97332	0.65792	0.11951
3	1.62628E-06	3.99333E-07	1.11244E-08	7.26604E-09	0.97214	0.65316	0.14092
4	1.21971E-06	3.81071E-07	1.14321E-08	7.24035E-09	0.97000	0.63333	0.18090
5	8.13138E-07	3.34548E-07	1.17092E-08	7.36006E-09	0.96500	0.62857	0.24357
6	2.36903E-06	8.2202E-07	2.19069E-08	1.14808E-08	0.97335	0.52407	0.19683
7	1.97419E-06	7.40037E-07	2.16379E-08	1.12828E-08	0.97076	0.52143	0.21506
8	1.57935E-06	6.4925E-07	2.11686E-08	1.09787E-08	0.96740	0.51863	0.23930
9	1.18451E-06	5.66167E-07	2.19776E-08	1.13126E-08	0.96118	0.51474	0.28565
10	7.89676E-07	4.80882E-07	2.45184E-08	1.25009E-08	0.94901	0.50986	0.38241
11	2.30259E-06	1.06577E-06	4.29268E-08	1.91839E-08	0.95972	0.44690	0.27705
12	1.91882E-06	1.03692E-06	4.40297E-08	1.96365E-08	0.95754	0.44598	0.32632
13	1.53506E-06	8.85149E-07	4.25037E-08	1.91407E-08	0.95198	0.45033	0.35616
14	1.15129E-06	7.40118E-07	4.29268E-08	1.99832E-08	0.94200	0.46552	0.41336
15	7.6753E-07	6.11831E-07	4.52755E-08	2.14141E-08	0.92600	0.47297	0.54445
16	2.23978E-06	1.5187E-06	9.17177E-08	3.91439E-08	0.93961	0.42679	0.43840
17	1.86648E-06	1.3176E-06	8.74252E-08	3.7721E-08	0.93365	0.43147	0.46685
18	1.49318E-06	1.10818E-06	8.21153E-08	3.5837E-08	0.92590	0.43642	0.50507
19	1.11989E-06	9.0604E-07	8.0096E-08	3.55059E-08	0.91160	0.44329	0.57927
20	7.46592E-07	7.01821E-07	8.17006E-08	3.69167E-08	0.88359	0.45185	0.73833
21	2.1803E-06	1.82211E-06	1.6399E-07	7.28842E-08	0.91000	0.44444	0.60171
22	1.81691E-06	1.58337E-06	1.59776E-07	7.01747E-08	0.89909	0.43921	0.65023
23	1.45353E-06	1.31936E-06	1.46247E-07	6.47187E-08	0.88915	0.44253	0.69960
24	1.09015E-06	1.06523E-06	1.37415E-07	6.17834E-08	0.87100	0.44961	0.79735
25	7.26766E-07	8.03595E-07	1.32593E-07	6.02697E-08	0.83500	0.45455	1.00067



Development of kinetic schemes to study predominant reactions found in polyethylene pyrolysis

A. Vargas-Santillán, A.J. Castro-Montoya, J.C. Farías-Sánchez, U. Velázquez-Valadez, M.G. Pineda-Pimentel,

R Maya-Yescas *

Facultad de Ingeniería Química , Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
58030, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, México
* Correspondence author: rmayay@umich.mx

***Abstract*— Plastics pyrolysis is the chemical decomposition caused by the heating carbon-based compounds in absence of oxygen, at temperatures generally comprised between 400° C and 1000° C; under these conditions polymers crack to gaseous, liquid and solid compounds. Hence, pyrolysis seems to be an attractive technology for the degradation of the polymers, possible recycle, generation of products with added value, and energy generation. This technology has been gaining acceptance within the advanced technologies for energy recovery while treatment of residues.**

There are two common ways to perform polyethylene pyrolysis, catalytic and thermal, depending on whether or not a catalyst is used. In the first case, lower operating temperatures are required and it is possible to set selectivity to final compounds, depending on the catalysts used, which are usually strong acid ones such as zeolites. Unfortunately there is little knowledge of the stoichiometry that occurs within the process, as hundreds of reactions and hundreds of possible products are participating. In order to solve this problem, the methodology of generalized stoichiometry is used as theoretical approach to define a minimum set of independent chemical reactions, which are necessary and sufficient to follow mass and energy balances in systems that exhibit multiple reactions and, usually, incomplete or unknown stoichiometry. It is based on the balance of atoms of an element in each molecule participating in the set of chemical reactions, whether as reactant or as product.

Keywords*— *Pyrolysis, Poly(ethylene), Reactions.

I. INTRODUCTION

Plastics are very important in human beings lives, because of versatility, low production cost and easy transportation. Physical and chemical properties are essential for many products in construction industry, health care, aerospace, automobile manufacturing, electronics and containers. Additionally, as consequence of population growth, plastics manufacturing increase its global production annually. In 2013 299 million tons were made with an increase of 4% next year reaching 311 million of tons [1].

The raise in plastic demand increases plastic solid waste (PSW), which is environmental polluting because of its high resistance for degradation. Usually, it goes to landfilling, becoming an environmental issue. Therefore, propositions for recycling and reusing of all this plastics solid waste are required. In Mexico only 11% of the 4.2 million tons / year PSW are recycled; and only 2% are used to recover energy. There is opportunity to take advantage of 3.6 million of tons of PSW produced annually, with the corresponding added value and environmental advantages [2].

AS well as other solid residues, treatment options for PSW are called “the 3R’s”, as reduce, reuse and recycle. However, there are some differences that characterise each material as unique [3]. Chemical recycling, known also as quaternary recycling, refers to advanced technologies in which the plastic is transformed in to the smallest possible molecules, usually monomers or syngas, which are used as raw material in new petrochemical and plastic process [4].

Products generated by “chemical” recycling have been used and tested, giving very good results as fuels. The term "chemical" is used to refer alteration of the polymer chains that from macromolecules. Pyrolysis is defined as the thermal chemical decomposition of large molecules in the absence of oxygen at temperatures, usually between 400° C and 1000° C, to generate gas, liquid and solid fractions. The products obtained (such as methane, ethylene, propylene and benzene) can be reused by the petrochemical industry or be used as fuels. Pyrolysis can be classified into catalytic and thermal, depending on whether it uses or not a catalyst. Catalytic pyrolysis works at lower temperatures, and is able to exhibit high selectivity towards desired compounds; commonly used catalysts are acid-type such as zeolites.

Treatment by pyrolysis is especially indicated in the cases of mixtures of plastic wastes, whose separation is not feasible. At commercial level, there is a plastic waste catalytic pyrolysis plant in Poland operated by AgRob EKO, another one in Japan operated by Nippon Steel Corporation, and some in European countries. However, in the case of thermal pyrolysis, certain demonstration plants such as the one operated at BASF in Germany and the one developed by the consortium British Petroleum, Elf Atochem, Eni-Chem, DSM and APME in the United Kingdom, have failed to

demonstrate the feasible commercial use of this technique [5].

Thermochemical recycling (pyrolysis, TRP) is in developing phase, being promising for research, mainly for energetic purposes. Currently, there are operational facilities, both commercially and demonstration-scale pilot plant, mainly in Germany [5]. TRP is rarely understood because there are hundreds of reactions taking place within the process; these reactions exhibit so varied kinetics as the number of reactions that happen, together with the addition of catalysts that inhibit or accelerate some reactions within the reactor.

The aim of this work is to present a theoretical approach to find a minimum set of reactions, which is able to describe pyrolysis, using the methodology of generalized stoichiometry [6]. This set of reactions is used to perform mass balances and energy balance in systems of multiple reactions and, usually, unknown stoichiometry.

II. METHODOLOGY

A. *Generalized stoichometry develpment*

In order to find independent reactions taking place during plastics pyrolysis, the methodology used by Paniagua-Rodríguez et al. [6] is adapted. This methodology focuses on the balance of atoms of the elements in each compound involved as reagents and products [6]. Therefore, after obtaining a reaction matrix, thermodynamic analysis is carried out for each reaction, thus obtaining the set of independent and feasible reactions (Fig. 1). Subsequently a commercial Simulator (Aspen Plus ™) is used to reproduce experimental data taken from different literature sources.

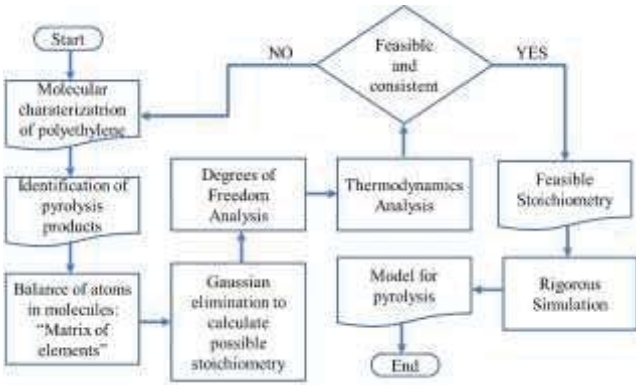


Figure 1. *Methodology for generalized stoichiometry development; adapted from [6].*

B. *Poly(ethylene)*

Polyethylene (PE) is the chemically simpler polymer, consisting of ethylene monomers (Fig. 2). It is produced in three different forms, low density (LDPE), linear low density (LLDPE) and high density (HDPE).

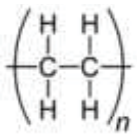


Figure 2. *Schematics of poly(ethylene) Monomer.*

Conventional polyolefins such as polyethylene have been widely studied in the past, thanks to its variety of products, their high availability as the most abundant in the plastic solid waste (PSW)[12]. Depending on the type of polyethylene, chains are shorter or longer, linear or branched. On the average, LDP exhibits molecular weights around 30,000 Da to 40,0000 Da, LLDP aoput 50,000 Da to 200,000 Da, and the and HDP from 1,000 Da to about 8,000,000 Da [7].

C. *Identification of pirolysis products*

From previous research, there are several studies which show possible products obtained from pyrolysis of different kinds of polyethylene (Table 1). For example, Conesa et al. [8] used a fluidized bed reactor for pyrolysis of HDPE in the range 500° C to 900° C, obtaining the highest production of gas at 700° C (around the 95 wt %). Sodero et al. [9] used a pilot scale reactor to carry out pyrolysis at 800°C, obtaining 75wt% of gas, which consisted mainly of olefin. Kaminsky et al. [10] obtained a range of different products by pyrolysis of blends of HDPE and some PSW at different temperatures. Mastellone et al. [4] accomplish a process for polyethylene recycling, obtaining mostly fluids in a range of 550° C to 700° C. Williams and Brindle used two stages of pyrolysis, first at 400° C, and later at 450° C to 600°C; they obtained 55wt% oil at 450° C [11]. Hall and Williams achieved yields about 55wt% to phenolic compounds, in LDPE pyrolysis at 500° C; additionally large amounts of carbon monoxide were obtained.

Table 1. Possible products obtained by polyethylene pyrolysis

Product	**Formula**
Poly(ethylene)	$(C_2H_4)_n$
Hydrogen	H_2
Carbon Monoxide	CO
Carbon Dioxide	CO_2
Methane	CH_4
Ethylene	C_2H_4
Ethane	C_2H_6
Ethyne	C_2H_2
Propane	C_3H_8
Propene	C_3H_6
n-i-cis-trans Butene	C_4H_8
Butadiene	C_4H_6
Pentane	C_5H_{12}
Hexane	C_6H_{14}
Benzene	C_6H_6
Toluene	C_7H_8
Xylene	C_8H_{10}
Styrene	C_8H_8
Indene	C_9H_8
Naphthalene	$C_{10}H_8$

D. *Matrix of elements and Gaussian elimination*

The generalized stoichiometry method is used to find a set of independent reactions necessary and sufficient to follow mass and energy balances in systems where there are multiple reactions and, usually, unknown stoichiometry. This methodology is based on the balance of atoms between the molecules present within the reaction, either as reactants or as products [14]. The first thing to do in the methodology is to build a matrix (see APPENDIX 1) containing all the elements contained in each molecule in the reacting system. Then Gaussian elimination is performed in order to find ($n_r = n_c - \rho(\alpha)$) feasible stoichiometries.

E. *Termodinamics analysis*

Sensitivity analysis was performed using commercial simulator Aspen Plus, in order to obtain the compounds feasible to be produced. By setting infinite time of reaction, thermodynamic values are obtained and compared to experimental data in literature [4, 9-13]. After comparing the data, if some compounds do not appear in experiments, then they are eliminated. As a consequence, feasible products are coupled to the thermodynamic model; the matrix is recalculated to find independent reactions that are feasible, and match actual data.

III. Ressults and Discussion

Preliminary results show clear trend for compounds that are feasible, thermodynamically. Considering that aromatic compounds are the most stable, by nature, they must be very abundant. In contrast, in the majority of the experimental results available, a range of 0.28 to 8% has been found in the production of aromatic compounds; among them benzene is the only one in polyethylene pyrolysis [9,15-18]. Hence aromatic compounds were eliminated as possible products (Table 2) of polyethylene pyrolysis.

Table 2. Possible products that participate in poly(ethylene) pyrolysis.

Product	**Formula**
Poly(ethylene)	$(C_2H_4)_n$
Oxygen	O_2
Water	H_2O
Hydrogen	H_2
Carbon Monoxide	CO
Carbon Dioxide	CO_2
Methane	CH_4
Ethylene	C_2H_4
Ethane	C_2H_6
Propane	C_3H_8
Propene	C_3H_6
n-i-cis-trans Butene	C_4H_8
Butadiene	C_4H_6
Pentane	C_5H_{12}
Hexane	C_6H_{14}

When the possible compounds are found, a reduction is performed in the matrix and the possible independent reactions are calculated (Table 3).

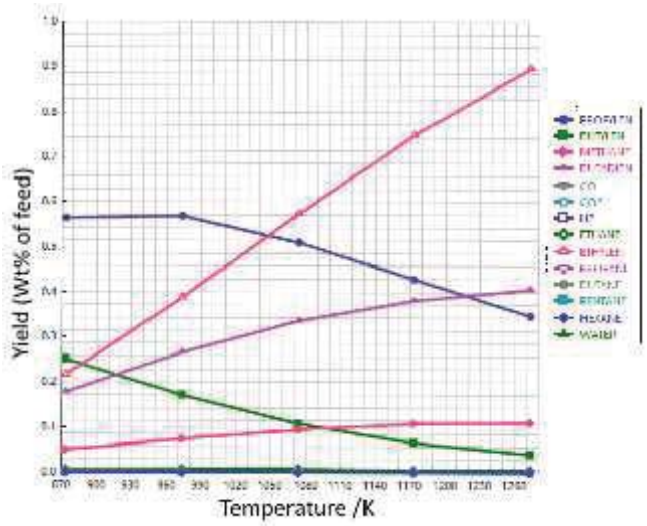
Table 3. Possible reaction schemes.

No.	Stoichiometry
1	$4\ C_3H_6 \leftrightarrow 3\ C_4H_6$
2	$C_4H_8 \leftrightarrow 2\ C_2H_4$
3	$(C_2H_4)_n + 2\ H_2 \leftrightarrow 2\ CH_4$
4	$(C_2H_4)_n \leftrightarrow C_2H_4$
5	$(C_2H_4)_n + H_2 \leftrightarrow C_2H_6$
6	$3\ (C_2H_4)_n + 2\ H_2 \leftrightarrow 2\ C_3H_8$
7	$3\ (C_2H_4)_n \leftrightarrow 2\ C_3H_6$
8	$4\ (C_2H_4)_n \leftrightarrow 2\ C_4H_8$
9	$4\ (C_2H_4)_n \leftrightarrow H_2 + 2\ C_4H_6$
10	$5\ (C_2H_4)_n + 2\ H_2 \leftrightarrow 2\ C_5H_{12}$
11	$6\ (C_2H_4)_n + 2\ H_2 \leftrightarrow 2\ C_6H_{14}$

A. *Kinetic Schemes of reactions*

Once feasible reactions are proposed, they are introduced to the simulator in order to obtain a detailed analysis of reaction compounds involved at reactor operating conditions. Temperature was varied from 600° C to 1000 ° C, and different amounts of oxidizing agents, oxygen and water, were proved [19].

The simulation is done varying the temperature to obtain the tendency of each compound, obtaining a clear similarity in the obtaining of compounds to the gas in experimental results done by Kannan et. Al [20]. In this case, ethylene has a tendency to increase its temperature by increasing its weight by gas, this can be explained by reaction 4 which explains the depolymerisation of PE by increasing the energy in the system. For the case of propylene has a maximum point at 700 ° C and decreases as the reactor temperature rises, this can be explained by the reaction 7 and its decrease to the reaction 1. The butadiene has a curve that, when the temperature increases, increases its temperature Composition in the reactor until reaching a limit of almost 40% wt this is explained by the reaction 1 at 1000 ° C, this can be explained by reaction 9 where it is dehydrogenated to form the molecule. The methane has the same tendency obtaining a maximum of 11% wt when consuming all the hydrogen produced by the reaction 3 and the competitiveness of the reaction 5, 6, 10 and 11, methane stops having participation in the reactions. Finally the butylene has a decrease in its composition when increasing its temperature this can be explained by the reaction 2 when the molecule is cracked to produce ethylene.



IV. CONCLUSIONS

As seen in the reactions obtained by an atomic arrangement method, a kinetic scheme can be found which predicts the compositional tendency of certain compounds. The case study has been taken by the results found in the literature where the temperature was varied and there is a tendency to different compounds of interest in the area of both energy and different value added products. This type of arrangement can be applied to any pyrolysis where the obtained compounds are known and has a variation in the conditions to be able to validate the compounds that are participating significantly in the kinetics of the reaction.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors greatly appreciate financial support from CIC-UMSNH. AVS, JCFS, UVV, MGPP thank CONACYT, México for scholarships for postgraduate studies. AJCM and RMY thank SNI-CONACYT, México, for Researcher Grants.

REFERENCES

[1] WI, 2015. World Watch Institute, Global Plastic Production Rises, Recycling Lags. New World Watch Institute Analysis Explores Trends in Global Plastic Consumption and Recycling, January.

[2] Conde Ortiz M. P. (2013) “Presente Futuro de la Industriadel Plástico en México” Pemex Petroquímica, Ambiente Plástico Revista con Visión Global.

[3] Fernández Trigo, R., (1997). “La recuperación de los residuos plásticos." Ing. Quim, 339, 153-157.

[4] Mastellone, M.L., (1999). “Thermal treatments of plastic wastes by means of fluidized bed reactors.” Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Second University of Naples, Italy

[5] Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., (2007).” European Trends in the FeedstockRecycling of Plastic Wastes.” Global Nest J., 9 (1), 12-19.

[6] Paniagua-Rodríguez JC, Jiménez-García G, Maya-Yescas R. Proposition of a Minimum Set of Independent Chemical Reactions to Model Gas-Phase Composition during Gasification of Complex Cokes. Energy and Fuels 25 (9), 4070-4076, 2011.

[7] Mark J. E. “POLYMER DATA HANDBOOK” 1999, Oxford University Press, Inc.

[8] Conesa, J.A., Marcilla, A., Font, R., 1994. Kinetic model of the pyrolysis of polyethylene in a fluidized bed reactor. J. Anal. Appl. Pyrol. 30, 101e120.

[9] Sodero, S.F., Berruti, F., Behie, L.A., 1996. Ultrapyrolytic cracking of polyethylene – a high yield recycling method. Chem. Eng. Sci. 51, 2805e2810.

[10] Kaminsky, W., Schlesselmann, B., Simon, C., 1995. Olefins from polyolefins and mixed plastics by pyrolysis. J. Anal. Appl. Pyrol. 32, 19e27.

[11] Williams, P.T., Brindle, A.J., 2003. Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres. Environ. Tech. 921e929.

[12] Hall, W.J., Williams, P.T., 2006. Fast pyrolysis of halogenated plastics recovered from waste computers. Energy Fuels 20, 1536e1549.

[13] Al-Salem S.M., Antelava A., Constantinou A., Manos G., Dutta A. “A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW)” Journal of Environmental Management 197 (2017) 177e198.

[14] Reklaitis GV, Schneider DR. “Introduction to Material and Energy Balances”, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1983; Ch. 3.

[15] Mehrdad Seifali A.A., Mehdi Nekoomanesh H., Hamid Y. “Evaluation of pyrolysis product of virgin high density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor” Fuel Processing Technology 109 (2013) 90–95.

[16] Elordi G, OlazarM., Lopez G., Artetxe M. “Product Yields and Compositions in the Continuous Pyrolysis of High-Density Polyethylene in a Conical Spouted Bed Reactor” Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 6650–6659.

[17] M. Artetxe, G. Lopez, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, M. Olazar. “Light olefins from HDPE cracking in a two-step thermal and catalytic process” Chemical Engineering Journal 207–208 (2012) 27–34.

[18] Pinto F., Costa P., Gulyurtlu I., Cabrita I. “Pyrolysis of plastic wastes. 1. Effect of plastic waste composition on product yield”

[19] García-Peña, F. Producción de hidrogeno y electricidad por gasificación. Workshop on Tecnología para una Energía Sostenible; Aranjuez, Spain, July 8, 2009.

[20] Kannan P., Al Shoaibi, Srinivasakannan C. “Temperature Effects on the Yield of Gaseous Olefins from Waste Polyethylene via Flash Pyrolysis” Energy Fuels 2014, 28, 3363−3366

APPENDIX 1. Developing of matrices of distribution of atoms

α=

	Example Matrix of atomic distribution of elements for polyethylene pyrolysis																			
	H_2	CO	$(C_2H_4)n$	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_8	C_8H1_0	C_9H_8	$C_{10}H_8$
C	0	1	2	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	6	6	7	8	8	9	10
H	2	0	4	0	4	6	4	2	8	6	8	6	12	14	6	8	8	10	8	8
O	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

α=

	Full Rank Matrix for polyethylene pyrolysis																			
	H_2	CO	$(C_2H_4)n$	CO_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	C_3H_6	C_4H_8	C_4H_6	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_8	C_8H1_0	C_9H_8	$C_{10}H_8$
C	1	0	0	-1	-1	-1	0	1	-1	0	0	0	1	-1	-1	3	3	4	3	5
H	0	1	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	0	0	1	1/2	- 1/2	-1	-1	-1	-1 1/2	-1 1/2	-2	-2	-2	-2 1/2	-3	-3	-3 1/2	-4	-4	-4 1/2

Development of a model for anaerobic treatment of vinasses with recovery of biogas

A. Bocanegra-Martínez[¥], A.J. Castro-Montoya,
M.C. Chávez-Parga, J.A. Cortés, R. Maya-Yescas*
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
[¥] andreaboma@outlook.com, * rmayay@umich.mx

G. Jiménez-García
Departamento de Ingeniería Biomédica
Instituto Tecnológico Superior de Pátzcuaro
Pátzcuaro, Michoacán, México

***Abstract*—Application of the mathematical model ADM1 (International Water Association) in the modelling of the anaerobic digestion of vinasses with recovery of biogas, is shown. It is exemplified modelling an Up-flow Anaerobic Sludge Blanket bioreactor; simulation shows the versatility of the model to describe the process of the anaerobic digestion for this complex substrate.**

Keywords*— *Anaerobic digestion, ADM1 model, bioprocesses, biogas, vinasses.

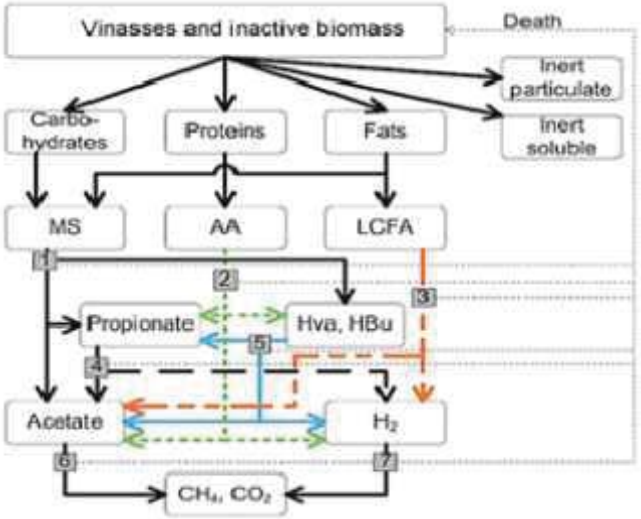
I. INTRODUCTION

Research in the field of renewable sources of energy has been accelerated as consequence of enormous demands of energy, depletion of fossil fuels and increased awareness of global warming. Biogas, an age old realized concept produced by a large number of anaerobic microbial species, offers added advantages because of management of organic wastes. Biogas mainly comprises of methane, an effective fuel; however methane is a potent greenhouse gas, exhibiting warming potential over 12 times higher than carbon dioxide [1]. Utilization of this gas as energy source than letting it add on to the issue of global warming, with the added advantage of handling waste and producing organic fertilizers as by-product, makes biogas a very attractive sustainable energy alternative.

There has been rapid increase in the number of biogas plants in many parts of the world; Germany being the leader bearing nearly 6800 biogas plants in 2010, supplying 14.4% of the country's energy with renewable energy [2]. This development implies continuous improvement in technology, and increased understanding of the whole process of anaerobic digestion that enables biogas production.

Mathematical models are gaining popularity as design helping tools, system analysis, operational analysis, control and also to understand the basics of process design. Once the throughput of the process can be predicted, production can be optimized, and problems like process failures and reactor break down can be prevented [3]. Anaerobic Digestion Model 1 (ADM1), developed by the International Water Association (IWA) in 2002, is the first comprehensive model applicable for predicting biogas production in dynamic processes. This model includes kinetics for disintegration of homogenous particles to carbohydrates, proteins and lipids, and hydrolysis of these particles to sugars, amino acids and Long Chain Fatty Acids (LCFA) (Fig. 1). ADM 1 has been found to be a very useful tool for describing existing systems, giving insights into process dynamics, and impact of process changes; model helps to estimate parameters such as feed concentration, temperature, substrate flow, inhibition, and pH changes during the overall digestion process [4].

Despite of these motivations, modelling of anaerobic digestion using ADM1 has rarely been applied outside academic exercises; possible causes could be the lack of implementation in a commercial program, and the low number of case studies [3]. However, there are some successful implementations to simulate anaerobic digestion process for different industries, such as livestock waste, sugar cane vinasses, and biogas production; proving to be efficient, cost effective and reliable as well.



Acidogenesis from: 1) sugars, 2) amino acids, 3) Long Chain Fatty Acids (LCFA), 4) propionate, 5) acetogenesis from butyrate and valerate, 6) aceticlastic methanogenesis, 7) hydrogenotrophic methanogenesis.

Figure 1. *Biochemical pathways of anaerobic digestion implemented in ADM1.*

In this study, application and reliability of ADM1 model was checked for predicting biogas production using sugar cane and agave vinasses as substrate (Fig. 1). The simulation program SIMBA®, versatile software (toolbox of the simulation package MATLAB / SIMULINK) for the modelling and dynamic simulation of wastewater treatment plants and biogas plants was used for the calculations; model predictions for biogas production were compared with experimental data.

II. MATERIALS AND METHODS

A. *Materials used*

Sugarcane is processed to produce crystalline sugar, pulp and molasses. The latter are further processed by fermentation to ethanol, ascorbic acid and other products. After removal of desired products, the remaining waste waters are called vinasses. Vinasses are sold after partial dehydration, and usually they exhibit viscosity comparable to molasses. Mostly commercially vinasses come from sugar cane and are called "cane-vinasses".

Agave is a crop of the utmost importance for Mexican agroindustry; it is destined to producing alcoholic beverages with "denomination of origin", such as tequila and mezcal, also part of the harvest is used as fibre. Solid and liquid residues of the agave industry contain large amounts of polysaccharides and fermentable sugars, which can be used for production of food additives such as fructose syrups or inulin, as well as production of specialized bioproducts such as lactic acid and transglutaminase enzyme [5].

B. *Characterization of complex substrates*

Chemical composition of vinasses is variable, mainly depending on the raw material used for alcohol distillation. In sugar cane vinasses organic matter is the main component, followed by potassium and calcium. Among oligo elements analysed, iron, copper, zinc, and manganese are the most important (Table I).

TABLE I. CHEMICAL COMPOSITION OF SUGAR CANE VINASSES.

Parameter	*Value*
N (kg/m^3)	0.77
P_2O_5 (kg/m^3)	0.19
K_2O (kg/m^3)	6
CaO (kg/m^3)	2.45
MgO (kg/m^3)	1.04
SO_4 (kg/m^3)	3.73
Total Organic Carbon (kg/m^3)	52.04
Fe (ppm)	80
Cu (ppm)	5
Zn (ppm)	3
Mn (ppm)	8
pH	4.4

In the case of agave vinasses, the high organic nitrogen content (Table II) requires adequate disposal of this waste, in order to avoid harm to the environment. On the contrary, organic carbon present in these vinasses could favour its use as poor soil conditioner (characteristic of the area), once its pH has been fixed. [6]

TABLE II. CHEMICAL COMPOSITION OF AGAVE VINASSES ON DRY BASE.

Parameter	*Value*
Total phosphorus (mg/kg)	< 0.02
Ammoniacal nitrogen (mg/kg)	22.2 ± 3
Nitrogen (%)	0.55 ± 0.11
Total Organic Carbon (%)	28.8 ± 2.4
C/N rate	52/1
Calcium (%)	3.1 ± 0.30
Magnesium (mg/kg)	0.52 ± 0.02
Sodium	0.16 ± 0.01
Potassium (%)	0.53 ± 0.03
Iron (%)	1.19 ± 0.04
Manganese (mg/kg)	24 ± 1
Zinc (mg/kg)	75 ± 5
Copper (mg/kg)	8 ± 5
Chloride (mg/kg)	117 ± 28
Total Sugars (%)	1.2 ± 0.9
Ethanol (g/L)	2.2 ± 2.4
1-Butanol (g/L)	2.0 ± 2.4
Isoamyl alcohol (g/L)	1.3 ± 1.1
Furfural (g/L)	18.7 ± 9.7
Volatile acids (g/L)	3.2 ±1.7

C. *Simulation*

The simulation program SIMBA®, versatile software (toolbox of the simulation package MATLAB / SIMULINK) for the modelling and dynamic simulation of wastewater treatment plants and biogas plants was used for the calculations. The data derived from experiments were used to estimate the kinetic rate constants, following numerical adjustment according to the Nelder-Mead simplex method, based on mathematical minimization of squared errors between experimental and simulated data.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. *Validation of kinetic parameters against experimental data*

Experimental kinetic constants to model anaerobic digestion of sugar cane vinasses using ADM1 (Table III), were individually determined by Armengol et al. [7]. These values

were found to be reliable; hence, no changes were further necessary. Some parameters related to the model were further obtained with the help of the simulation tool, and these sets of parameters were found to provide a desirable fit with batch experiments for different substrates. It was notable that the approach for characterizing the substrates described earlier (Characterization of complex substrates) provided precise description of reaction kinetics during the simulation.

TABLE III. PARAMETERS USED FOR SUGAR CANE VINASSES.

Input data derived from the ADM1 model parameters	*Value*
Total amount (Xc)	120 Kg COD/m^3
Protein fraction of Xc	0.22
Lipid fraction of Xc	0.12
Carbohydrate fraction of Xc	0.31
Inert fraction of Xc	0.36
Rate of hydrolysis of carbohydrates (K_hyd_CH)	0.7601 d^{-1}
Rate of hydrolysis of lipids (K_hyd_LI)	0.5296 d^{-1}
Rate of hydrolysis of proteins	0.7628 d^{-1}

The relevant parameters were determined from the previous works of the authors [9]. They also had outlined an approach to parameter estimation and the same approach was utilized in this study. After analysis of experimental data, the dominant pathway and the parameters were validated. Table III outlines the considered set of parameters, which were determined from either of the following approaches: experimentally determined from laboratory, calibrated directly using the mathematical tool for an enhanced fit with the batch experiments or from literature sources.

B. Biogas production

The biogas production potential of sugar cane vinasses was simulated for 2 days; experimental results [9, 10] were accurately predicted (Fig. 2).

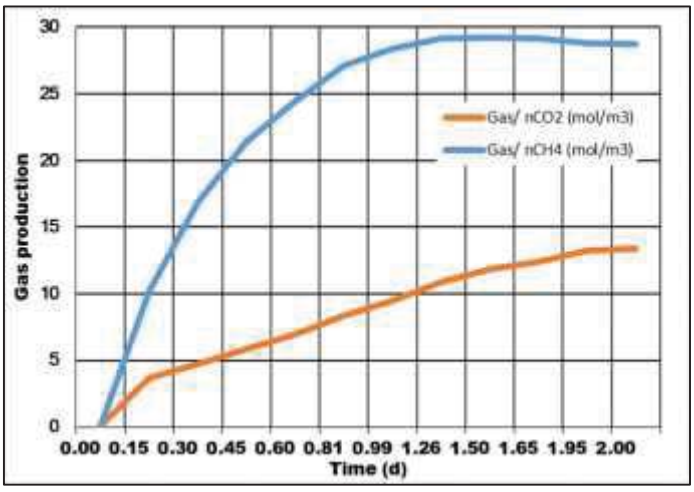


Figure 2. *Biogas production using sugar cane vinasses.*

C. Simulation

Input data derived from the ADM1 model parameters using information such as total solids, volatile solids, total nitrogen, ammonium content, dimensions, volume, substrate feeding etc. The data derived from batch experimental results were needed for the input parameters for the simulation using ADM1 model. A biogas plant model generated by van Soest [11] was taken as example.

Dynamic simulation was performed using Simba®, and the Anaerobic Digestion Model No.1 version (in SIMBA called – adm1xpl), including kinetic constants derived by regression analysis from a real time biogas plant fed continuously with sugar cane vinasses was designed using the model [8]. Fig. 2 shows the experimental results of biogas production of 4630 m^3 in the reactor. The total yield to biogas predicted by the model on continuous basis was 8444 m^3/d; methane content was 57% and carbon dioxide content was 43% were predicted. Differences of only 1.3% were observed between experimental and simulation results, since total production over 2 days was overestimated by 1.84 dm^3 difference between an existing biogas power plant and simulation.

IV. CONCLUSIONS

Pragmatic approach of the ADM1 constants was tested against experimental data from sugar cane vinasses [10]. The outcome of the simulation proved that values predicted could be considered as option for preliminary design stage, and initial screening of biogas potential from different substrates. Satisfactory fit between simulation and an existing biogas power plant was achieved with the individually determined kinetic constants. Summarizing, IWA's Anaerobic Digestion Model No. 1 was proven as useful tool for simulation of existing biogas power plants, and to design new ones; future research will focus on usage of available agave vinasses as substrate.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors greatly appreciate financial support from Project 20.20 of CIC-UMSNH. ABM thanks the scholarship for postgraduate studies, and GJG, MCCP, AJCM and RMY thank SNI-CONACYT, México, for Researcher Grants.

REFERENCES

[1] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA): Assessment of Landfill Gas Potential: Phuoc Hiep Landfill, Vietnam., September 2010. https://www.globalmethane.org/Data/1169_Phuoc_Hiep_LF_SAR_(Final).pdf

[2] German Biogas Association, 2008. http://www.bbsr.bund.de/BBSR/DE/Raumentwicklung/EnergieKlimaschutzpolitik/ErneuerbareEnergien/Projekte/EnergetischeBiomassenutzung/03_DatenKartenGraphiken.html

[3] Batstone, D., Keller, J. Industrial applications of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). Water science and technology 47 (2003) 199-206.

[4] Ramsay, I.R. Modelling and Control of High-Rate Anaerobic Wastewater Treatment Systems. Department of Chemical Engineering. University of Queensland, Brisbane.: 270. (1997)

[5] Plantaciones Modernas. Transferencia de tecnología en el cultivo del agave. Agrosem. Año 4 No. 4. Octubre-Diciembre 1999.

[6] Rivero, C.; Paolini, J. Efecto de la incorporación de residuos orgánicos sobre la evolución de CO_2 de dos suelos venezolanos. Rev. Fac. Agron. 21 (1995) 37-49.

[7] Armengol, J.E., Lorenzo, R. Fernández, N. Use of vinasse dilutions in water as an alternative for improving chemical properties of sugar cane-planted vertisols. Cultivos tropicales 24 (2003) 73-76.

[8] Biernacki, P.; Steinigeweg, S.; Borchert, A.; Uhlenhut, F.; Brehm, A. Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing an existing biogas power plant. Biomass Bioenerg. (2013) 59.

[9] Satpathy, P.; Biernacki, B.; Uhlenhut, F.; Cypionka, H.; Steinigeweg, S. Modelling anaerobic digestion in a biogas reactor: ADM1 model development with lactate as parameter (Part I). J. Environ. Sci. Health A. (2016) (in press).

[10] Baez Smith, C. Anaerobic Digestion of Vinasse for the Production of Methane in the Sugar Cane Distillery. Smith Baez Consulting Inc. (2006).

[11] Van Soest, P.J. Nutritional ecology of the ruminant. Cornell University Press, Ithaca, NY, USA. (1994).

Retrasando la desactivación en los catalizadores de Pt-Sn durante la deshidrogenación de propano

Jose P. Ruelas-Leva, Alejandro Mata-Martinez, Sergio A. Jimenez-Lam
Facultad de Ciencias Químico Biológicas
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, México
jose.ruelas@uas.edu.mx

Alfonso Talavera López, Sergio A. Gómez, Gustavo A. Fuentes
Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa
Ciudad de México, México

***Resumen*— El propileno es una molécula ampliamente usada para producir productos importantes en la industria química. En la actualidad, el propileno se obtiene como un sub-producto en la industria petroquímica, pero se pronostica que está producción será insuficiente en un futuro próximo. En consecuencia, se tienen que ir analizando rutas alternas como la deshidrogenación de propano, donde los catalizadores de Pt son los preferidos por su gran desempeño catalítico. En el trabajo que aquí se presenta, se utilizó como catalizador Pt y Sn depositados en KIT-6. El soporte KIT-6 tiene un canal de poro 3D que favorece a la resistencia a la desactivación por coque del catalizador. Se estudió la influencia de variar la cantidad de Sn (0-2% peso) manteniendo constante el porcentaje en peso de Pt (1% peso) en condiciones de reacción con bajo contenido de H_2 (8.5% vol. C_3H_8, 1.5% vol. H_2 y 90% vol. N_2 a 150 mL/min; vel. espacial de 9.5 h^{-1}) a 520 °C. De la caracterización, se observó que el Sn favorece a la aglomeración de Pt antes de reacción y, después de reacción se formó una aleación 1:1 molar de Pt-Sn. El catalizador más activo fue el que contenía 1% de Pt y 0.5% de Sn estabilizándose en una conversión del 30% y una selectividad del 65% hacia propileno. Después de 200 min de reacción, el catalizador tenía 0.117 mg (2.41% peso) de coque depositados, sin embargo, la actividad y selectividad del mismo se mantuvieron prácticamente constantes después de 40 min de iniciada la reacción. En conclusión, los resultados sugieren que la fase activa de los catalizadores es la aleación 1:1 molar de Pt-Sn y que el soporte de KIT-6 retrasa la desactivación por deposición de coque en los catalizadores.**

***Keywords*—Deshidrogenación de propano; Propileno; Catalizador Pt-Sn; Desactivación; KIT-6.**

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el propileno es un producto muy importante en la industria química. Se emplea para la síntesis de cumeno, isopropanol, óxido de propileno y polipropileno [1]. Hoy en día el propileno se obtiene como un sub-producto durante el refinado del petróleo, pero en un futuro cercano se pronostica que la demanda del propileno excederá a su producción. Por lo tanto, se tienen que considerar rutas alternas para cubrir su demanda. Una ruta importante para obtener propileno es mediante la deshidrogenación de propano (DHP) donde se requiere de un catalizador para facilitar la reacción.

El catalizador empleado generalmente consiste de Pt ó CrO_x dispersado en un soporte. Estos catalizadores son tan efectivos que cuentan con aplicaciones industriales en los procesos CATOFIN y OLEFLEX para el Cr y Pt [2], respectivamente. Sin embargo, el Pt es preferido debido a la naturaleza tóxica de los compuestos de Cr. A pesar del gran desempeño que muestra el Pt en la DHP, aún hay desventajas que se tienen que atender, como la desactivación por deposición de coque y la caída de la selectividad durante reacción. Diversos autores han realizado algunas propuestas para evitar estas desventajas [3-4], pero un enfoque poco estudiado es el análisis de la conectividad del soporte. En reacciones diferentes a la DHP, se ha visto que un soporte con mayor conectividad ayuda a que el catalizador sea más resistente a la desactivación por coque [5,6].

Por consiguiente, en este trabajo se discute el desempeño catalítico de una serie de catalizadores de Pt-Sn/KIT-6 para la DHP. La carga del Pt se mantuvo fija mientras se varió el porcentaje en peso del Sn. Durante la síntesis de los catalizadores se observó que, al depositar únicamente Pt se encontraba altamente disperso y cuando se adicionó Sn el Pt tendió a agregarse. Después de reacción, se detectó la formación de la aleación Pt-Sn (relación atómica de 1 a 1) y se sugiere que es el sitio activo.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A. Síntesis del soporte KIT-6

KIT-6 fue sintetizado de acuerdo a trabajos de la literatura [7]. En este método se disolvieron 11.84 g de pluronic P-123 en una solución acuosa consistente en 427.6 g de agua destilada y 23.21 g de ácido clorhídrico concentrado, posteriormente se adicionan 11.84 g de 1-butanol a la mezcla y se deja en agitación a 35 °C durante 1 h. Después se agregan 25.46 g de TEOS. La mezcla resultante se deja en agitación y a temperatura constante de 35 °C durante 24 h. Una vez terminado este lapso de tiempo, la mezcla se trasladó a un vaso de teflón que se introdujo en una autoclave donde se puso en hidrotratamiento a 100 °C por 24 h. Después del esto, se procedió a filtrar el producto sólido precipitado y re-suspendido en 750 mL de agua destilada para lavar el precipitado y se filtró de nuevo, posteriormente el producto fue

puesto a secar en una estufa a 95 °C durante 48 h. Finalmente el producto fue calcinado a 550 °C por 5 h.

B. Síntesis de los catalizadores de Pt-Sn

Los catalizadores de Pt y Pt-Sn fueron sintetizados con el método de impregnación incipiente. En este método se disuelven en agua destilada cantidades apropiadas de los precursores $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ para el caso del platino y para el estaño $SnCl_2$. Se sintetizaron diferentes catalizadores con variaciones en el porcentaje de los metales soportados (0.5% de Pt y 0-2% de Sn). Para la impregnación de los soportes con los metales, se disolvieron las cantidades de las sales en un volumen igual al volumen de poro del soporte a impregnar, estas soluciones fueron puestas en un equipo de ultrasonido brevemente para la completa disolución de las sales. Estas soluciones de las sales se añadieron por goteo a los soportes. Después de eso, las muestras fueron puestas a secar en una estufa durante 16 h a una temperatura de 100 °C, seguido al secado la muestra fue calcinada por 4 h a 400 °C.

C. Pruebas catalíticas

Para la realización de estas pruebas, se añaden 150 mg de catalizador a un reactor continuo de cuarzo. Inicialmente se aplicó un pretratamiento de reducción con un flujo de hidrógeno a una velocidad de 20 mL/min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 520 °C y se mantuvo la temperatura durante 2 h. Una vez terminado el pretratamiento, el flujo de gas fue cambiado por la mezcla reactiva que consistía de 13 mL/min de propano, 2.2 mL/min de hidrógeno y 135 mL/min de nitrógeno, dando una relación de masa por hora de reactivo (Weight Hourly Space Velocity) de WHSV = 9.5 h^{-1}.

D. Difracción de Rayos-X (DRX)

Los catalizadores sintetizados tanto antes como después de ser utilizados en reacción, fueron analizados mediante la DRX de ángulo alto (18 – 90 °) para la determinación de las partículas soportadas en los soportes.

E. Análisis termogravimétrico (ATG)

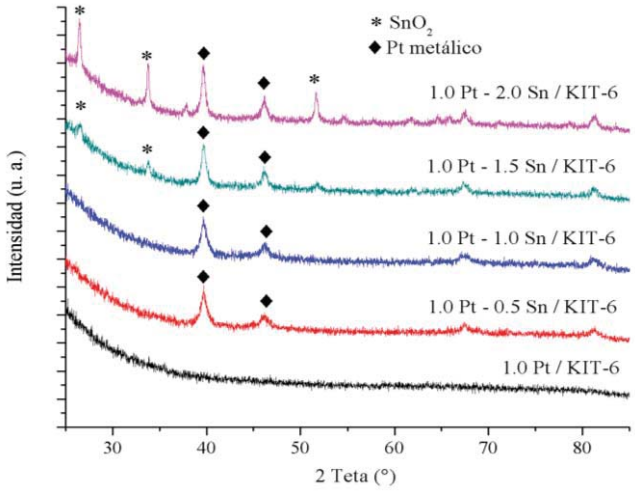
Con este análisis se obtuvo la cantidad de coque formado en los catalizadores después de la reacción. Para realizarla se colocó la muestra en una microbalanza sobre la cual la muestra fue expuesta a una rampa de temperatura de 25 a 800 °C con el fin de eliminar el coque por combustión y registrar el cambio de peso de la muestra mientras pierde las incrustaciones de coque.

III. Resultados y Discusión

Los resultados del análisis de DRX de los catalizadores antes de ser utilizados en reacción, se encuentran en la Figura 1. Al impregnar el soporte sólo con Pt, en el difractograma no se detectó señal alguna, lo que significa que el Pt está altamente disperso. Al adicionar 0.5 y 1.0 % en peso de Sn, los difractogramas mostraron 2 picos característicos asociados al Pt metálico pero no mostró los picos asociados al SnO_2, lo que sugiere que el Sn está altamente disperso. Cuando se usó 1.5 y 2.0 % en peso de Sn, aparecieron picos extras que fueron atribuidos a SnO_2.

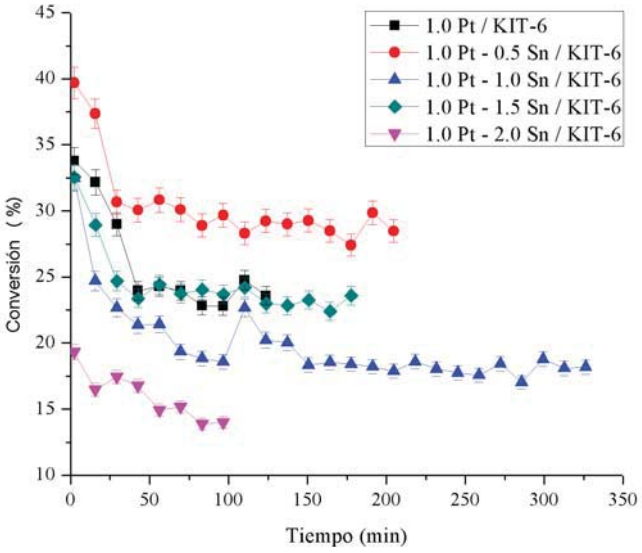
Se agradece al CONACyT (CB-2015-01 # 256268) y a la UAS (PROFAPI2015/251) por su financiamiento para realizar el trabajo

Fig. 1. XRD de los catalizadores antes de ser usados en reacción.



Estos catalizadores se utilizaron para la DHP y los resultados de conversión se puede observar en la Figura 2. Inicialmente, todos los catalizadores mostraron una caída en la conversión. El catalizador que tuvo una mejor conversión fue cuando se le adicionó 0.5% en peso de Sn. En este caso, la conversión se estabilizó en menos de una hora y se mantuvo constante durante el resto del experimento. Cuando se puso 2% en peso de Sn en el catalizador, las conversiones fueron las más bajas alcanzadas y prácticamente durante todo el experimento se apreció una disminución paulatina de la conversión.

Fig. 2. Pruebas de reacción de los catalizadores de Pt-Sn soportado en KIT-6.



En la Figura 2, se muestran los valores de selectividad para cada catalizador a lo largo del tiempo. En todos los experimentos, la selectividad aumento inicialmente hasta alcanzar un valor estable. El catalizador con la selectividad más baja fue el monometálico y los mejores valores fueron registrados cuando el catalizador contenía 1.5% de Sn. Por lo

tanto, el Sn influye en la actividad del catalizador y al mismo tiempo en la selectividad que este alcanza. Para tratar de analizar el catalizador más eficiente durante la DHP, se analizó la frecuencia de recambio específica de propileno (Figura 4). El catalizador que mostró el desempeño más bajo fue cuando se cargó el 2.0% de Sn, seguido del catalizador monometálico. Posteriormente, el catalizador con 1.0% de Sn mostró un desempeño intermedio. Por último, los catalizadores con el mejor desempeño y muy parecido, fueron los que contenían 0.5 y 1.5% de Sn.

Fig. 3. Selectividad de los catalizadores de Pt-Sn en la DHP.

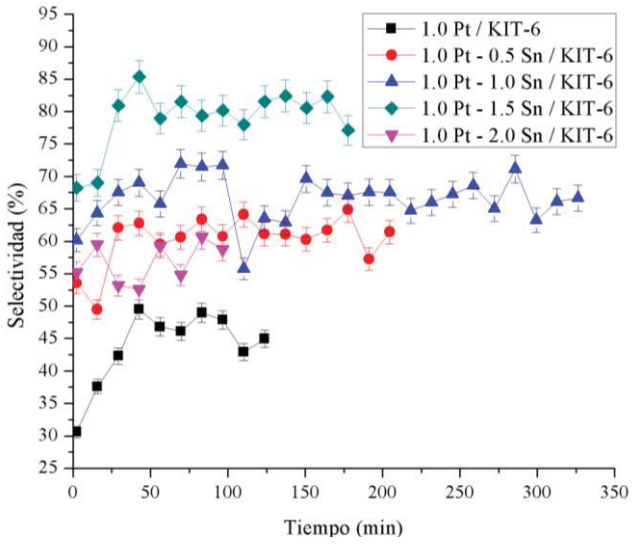
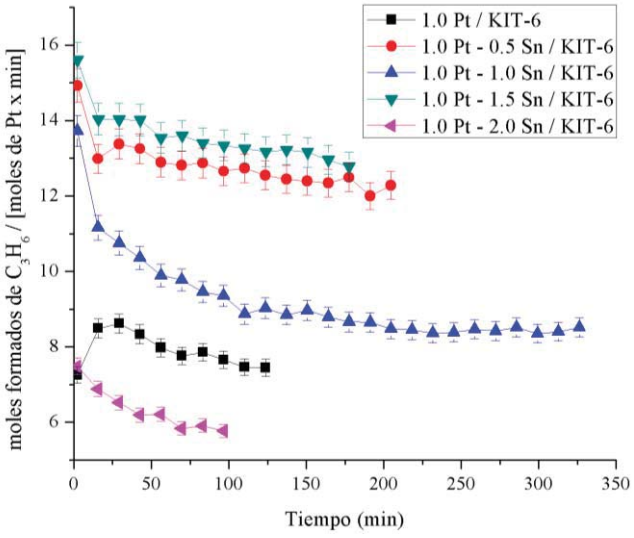
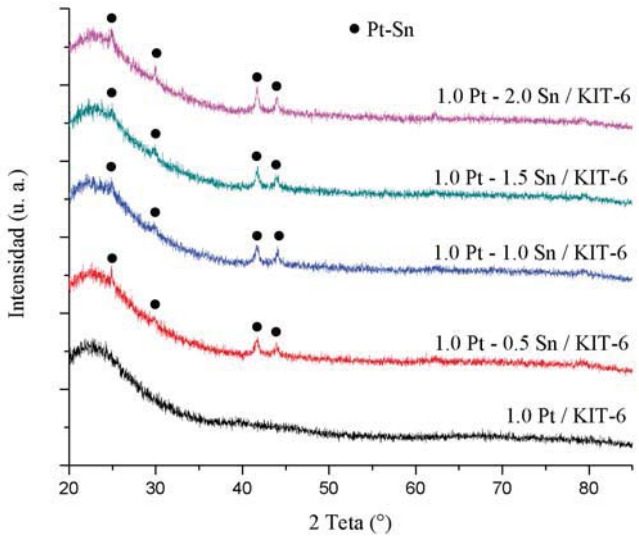


Fig. 4. Formación de propileno con los catalizadores de Pt-Sn.



Para tratar de identificar las diferentes fases presentes en el catalizador después de la reacción, los catalizadores usados se analizaron mediante XRD, y los resultados se pueden ver en la Figura 5. El catalizador monometálico no presentó ningún pico en el difractograma, sugiriendo que el Pt se encuentra muy disperso aun después de reacción. Para los catalizadores bimetálicos, en todos se pudo apreciar los picos característicos de la aleación Pt-Sn en relación atómica de 1 a 1. De acuerdo a la literatura, esta aleación es escasamente consideraba como la fase activa. En nuestro caso, dado que es la única fase encontrada después de reacción se sugiere que es la fase activa. El los DRX después de reacción, no se apreciaron señales atribuidas al SnO_2, sin embargo siempre se alimentó en mayor relación atómica que el Pt. Consecuentemente, el SnO_2 restante tiene que estar muy disperso en el catalizador.

Fig. 5. XRD de los catalizadores después de ser usados en reacción.



En cuanto al coque formado y depositado durante reacción, en la Tabla 1 se pueden analizar los resultados. La menor cantidad de coque depositada por unidad de hora en el catalizador fue con la muestra conteniendo 1.5% de Sn. La muestra con mayor coque depositado por hora, fue con 0.5% de Sn, a pesar de esto, los valores de conversión prácticamente no disminuyeron después de una hora. Entonces, el soporte con alta conectividad permitió que la actividad del catalizador se mantuviera durante el tiempo de experimentación.

Tabla 1

Muestra	Análisis del coque depositado		
	Tiempo de reacción (h)	*Coque depositado (μg)*	*Coque por unidad de tiempo (μg/h)*
1.0 Pt - 0.5 Sn / KIT-6	3.41	117	34.31
1.0 Pt - 1.0 Sn / KIT-6	5.44	80	14.71
1.0 Pt - 1.5 Sn / KIT-6	2.95	37	12.55

IV. Conclusiones

La adición del estaño durante la síntesis de los catalizadores disparó la aglomeración del Pt. El Sn modificó la actividad de los catalizadores, así como también su selectividad hacia la formación de propileno. El catalizador con 0.5% de Sn fue el más activo y el que contenía 1.5% de Sn fue el más selectivo. Asimismo, los catalizadores que mostraron una mejor tasa de recambió específica para la formación de propileno, fueron los catalizadores con 0.5 y 1.5% de estaño, mostrando un

desempeño muy similar. Los resultados de XRD sugieren que la fase activa son es la aleación Pt-Sn en relación atómica de 1 a 1. Los ATG evidencian la capacidad de los catalizadores para mantener la actividad aun cuando tienen una cantidad considerable de coque en su superficie.

Reconocimientos

Se agradece al Dr. Jaime Vernon y al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez por la realización de los ATG.

Referencias

[1] M.D. Korzyński, M. Dincă, "Oxidative Dehydrogenation of Propane in the Realm of Metal-Organic Frameworks," ACS Cent. Sci., vol. 3, pp. 10-12, 2017.

[2] S. Chin, A. Hisyam, H. Prasetiawan, "Modeling and Simulation Study of an Industrial Radial Moving Bed Reactor for Propane Dehydrogenation Process," Int. J. Chem. Reac. Eng., vol. 14, pp. 33-44, 2015.

[3] O.A. Bariås, A. Holmen, E.A. Blekkan, "Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements" J. Catal., vol. 158, pp. 1-12, 1996.

[4] Y. Zhang, Y. Zhou, H. Liu, Y. Wang, Y. Xu, P. Wu, "Effect of La Addition on Catatic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation," Appl. Catal. A Gen., vol. 333, pp. 202-210, 2007.

[5] Y.H. Guo, C. Xia, B.S. Liu, "Catalytic Properties and Stability of Cubic Mesoporous $La_xNi_yO_z$/KIT-6 Catalysts for CO_2 reforming of CH_4," Chem. Eng. J., vol 237, pp. 421-429, 2014.

[6] K. Soni, K.C. Mouli, A.K. Dalai, "Influence of Frame Connectivity of SBA-15 and KIT-6 Supported NiMo Catalyst for Hydrotreating of Gas Oil," Catal. Lett., vol. 136, pp. 116-125, 2010.

[7] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C.M. Yang, M. Thommes, "Probing adsorption, pore condensation, and hysteresis behaviour of pure fluids in three-dimensional cubic mesoporous KIT-6 silica," J. Phys. Chem. C, vol. 114, pp. 9344-9355, 2010.

Caracterización en transductores para el monitoreo del pH y temperatura en tiempo real, para medir la calidad del agua

J. I .Hernández de Jesús[*1], *F.J. Navarro Hinojosa*[2], *E. Flores Valverde*[1], *M.R. Valladares Rodríguez*[1]

1 Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. CDMX
Área de Química, Dpto. de Ciencias Básicas.
2 Universidad Autónoma Metropolitana, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. CDMX
Área de Física Teórica y Material Condensada, Dpto. de Ciencias Básicas.
*home.ss83@gmail.mx

Resumen. **En la presente investigación se realiza el diseño de un prototipo para mediciones de parámetros físicos y químicos de campo de aplicación en la calidad del agua, mediante el diseño de transductores y la programación del monitoreo en tiempo real, que permite adquirir la señal del fenómeno físico o químico, utilizando sensores que la convierten en una señal eléctrica, esto para facilitar el análisis de la información de los parámetros como es el pH y la temperatura, asociados a la calidad del agua. La base de este proyecto de investigación es la aplicación de un Microcontrolador ("µC") llamado "Arduino" que se encarga de procesar los datos adquiridos en campo y enviarlos al laboratorio vía remota en tiempo real. El Microcontrolador puede ser utilizado por cualquier persona sin conocimientos avanzados de electrónica ni de sistemas, además de ser un dispositivo de bajo costo y contar con entorno de desarrollo libre.**

Palabras Clave— Transductores, Monitoreo, Arduino, pH, Temperatura.

I. INTRODUCCIÓN

A. PARAMETROS DE LA CALIDAD DEL AGUA.

El término calidad del agua es relativo y sólo tiene importancia universal si está relacionado con el uso del recurso.
Esto quiere decir que una fuente de agua suficientemente limpia que permita la vida de los peces puede no ser apta para la natación y un agua útil para el consumo humano puede resultar inadecuada para la industria. Para decidir si un agua califica para un propósito particular, su calidad debe especificarse en función del uso que se le va a dar.
Bajo estas consideraciones, se dice que un agua está contaminada cuando sufre cambios que afectan su uso real o potencial. Es importante anotar que la evaluación de la calidad del agua se realiza usando técnicas analíticas adecuadas para cada caso [1].

- **POTENCIAL DE HIDROGENO (pH)**

El termino pH es utilizado universalmente para determinar si una solución es ácida o básica. La escala de pH contiene una serie de números que varían de 0 a 14. Los valores mayores a 7 y próximos, determinan aumento de basicidad de una solución, los valores menores a 7 y próximos a 0, indican aumento de acidez y cuando el valor es 7 indica neutralidad.

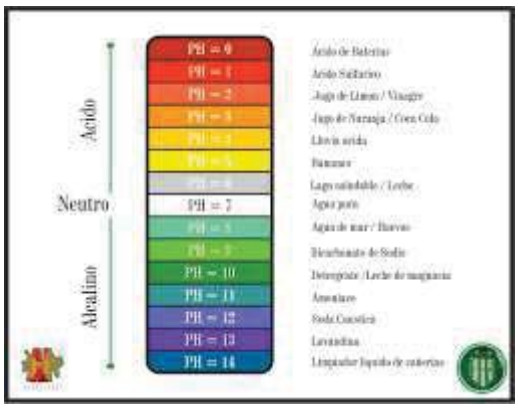


Figura 1: Escala del pH.

Norma que indica el procedimiento para medir el parámetro de pH [4].

NMX-AA-008-SCFI 2016.ANÁLISIS DE AGUA DETERMINACIÓN DEL pH -MÉTODO DE PRUEBA

Existen diversos métodos experimentales para la medición del parámetro de pH:

- **Método colorimétrico.**
- **Con un Potenciómetro.**
- **Con tiras de papel Indicador.**

- **TEMPERATURA**

Es uno de los parámetros físicos más importantes en el agua, pues por lo general influye en el retardo o aceleración de la actividad biológica, la absorción de oxígeno, la precipitación de compuestos, la desinfección y los procesos de mezcla, floculación, sedimentación y filtración.

Múltiples factores, principalmente ambientales, pueden hacer que la temperatura varíe continuamente.

Norma que indica el procedimiento para medir el parámetro de la Temperatura [5].

NMX-AA-007-SCFI 2013.ANÁLISIS DE AGUA MEDICIÓN DE LA TEMPERATURA EN AGUAS NATURALES, RECIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-MÉTODO DE PRUEBA

Existen diversas formas de medir el parámetro de la temperatura:

- **Termómetro de mercurio**
- **Termómetro digital**

B. TRANSDUTORES.

Se denomina transductor, en general a todo dispositivo que convierte una señal de una forma física en una señal correspondiente pero de otra forma física distinta por ejemplo: si se desea censar la temperatura que es un tipo de energía térmica para lo cual se puede utilizar un termopar o un termistor como transductor convirtiendo esta energía en una señal eléctrica. Es, por tanto, un dispositivo que convierte un tipo de energía en otro. Esto significa que la señal de entrada es siempre una energía o potencia, pero al medir una de las componentes de la señal suele ser tan pequeña que puede despreciarse, y se interpreta que se mide solo la componente.
Dado que hay seis tipos de señales: mecánicas, térmicas, magnéticas, eléctricas, ópticas y químicas, cualquier dispositivo que convierta una señal de un tipo en una señal de otro tipo debería considerarse un transductor, y la señal de salida podría ser de cualquier forma física <útil>. En la práctica no obstante, se consideran transductores por antonomasia aquellos que ofrecen una señal de salida eléctrica. Ello se debe al interés de este tipo de señales en la mayoría de procesos de medida [3].

C. SENSORES DE pH y TEMPERATURA.

- Principio de Funcionamiento.

En la figura (3) se muestra que la superficie externa de la membrana está en contacto con la muestra a medir, y la superficie interna está en contacto con la solución de llenado. Un mecanismo complejo en cada interface del líquido define el potencial de electrodos de pH en la membrana. Mientras que el pH interno sobre el potencial de solución de llenado es constante, en el exterior el potencial varia basado en la concentración molar de iones $[H^+]$ en la muestra. Este equilibrio también depende de la temperatura [6].

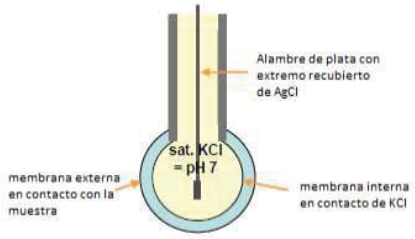


Figura 2. Principio Básico del Funcionamiento de un Electodo de pH.



Figura 3. Electrodo de pH.

El electrodo que se muestra en la figura 3, es el transductor que se utilizó para realizar la detección de pH.

- Principio de Funcionamiento de un termistor

El fundamento de los termistores está en la dependencia de la Resistencia de los semiconductores con la temperatura, debida a la variación con esta del número de portadores.
Al aumentar la temperatura, lo hace también el número de portadores reduciendo la Resistencia, y de ahí que presente coeficiente de temperatura negativo.

Esta dependencia varia con la presencia de impurezas, y si el dopado es considerable en la red cristalina, el semiconductor adquiere propiedades metálicas con coeficiente de temperatura positivo [3].

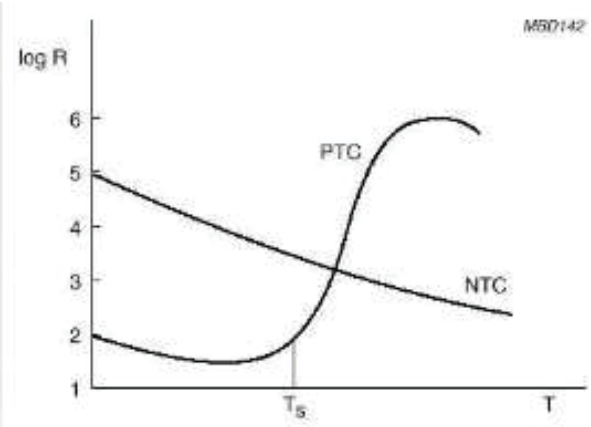


Figura 4. Gráfica del comportamiento de los dos tipos de Termistores NTC y PTC..

El Termistor que se utilizó es del tipo NTC mostrado en la figura 5, y con este transductor se realizó la detección del parámetro temperatura [3].



Figura 5. Termistor tipo NTC cubierto,

D. ARDUINO.

La plataforma Arduino consta de tres elementos: una placa de hardware (microcontrolador), un software (entorno de desarrollo) y un lenguaje de programación (Código C/C++), todos estos con la característica de ser elementos libres, esto permite que cualquier persona tenga la libertad se usar, estudiar, modificar, reutilizar, compartir e inclusive mejorar la plataforma para cualquier propósito o sistema informático con el objetivo de facilitar y acercar las aplicaciones electrónicas como la robótica, la domótica, sistemas de navegación, telemática y sobre todo la aplicación donde se enfoca el presente estudio, la monitorización de sensores [3].

II. METODLOGIA



Figura 6. Proceso de detección y adquisición de datos.

Para determinar el pH se utilizaron dos soluciones:

- Ácido Clorhídrico (HCl) 0.1 M, Marca MEYER lote K06C36.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) 0.1 M, Marca Vermont Lote 36902.

Esto para observar los cambios de fase como se muestran en las figuras 9, 10.

Así mismo se utilizaron 80 ml de agua destilada, para llevar acabo la detección de la temperatura como se muestra en la figura 12.

a) Transduccion: en esta parte de acuerdo a la figura 6, el sensor lleva a cabo la deteccion del parametro de interes (pH y Temperatura), a esto es a lo que frecuentemente llaman transduccion, ya que es donde se realiza el cambio de energia quimica y termica a una señal electrica.

b) Acoplamiento: En esta parte se acoplan los sensores (Electrodo de pH y Termistor) al Microcontrolador Arduino para llevar a cabo la conversion Analogica-Digital (convierte una señal de corriente o voltaje en una señal tipo codigo binario) esto, para que la informacion adquirida sea fácil de trabajar con la PC.

c) Salida de informacion: hay diversas formas de obtener los datos, algunas de ellas como se muestra en la figura 9, son las pantallas LCD, mediante la PC, mediante Leds o bien mediante interfaces gráficas.

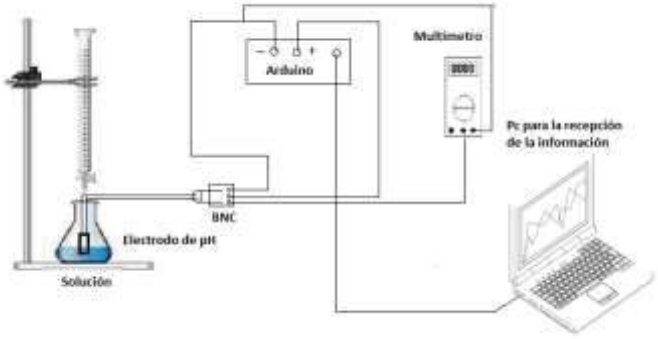


Figura.7 Arreglo para la detección del pH.

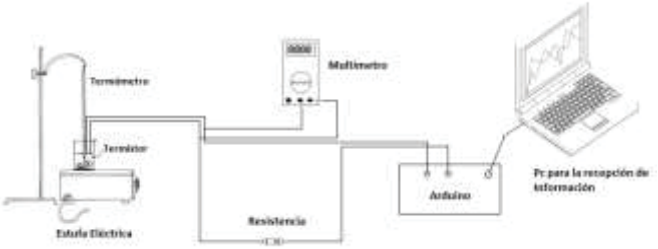


Figura.8 Arreglo para la detección de la Temperatura.

III. ANALISIS DE RESULTADOS

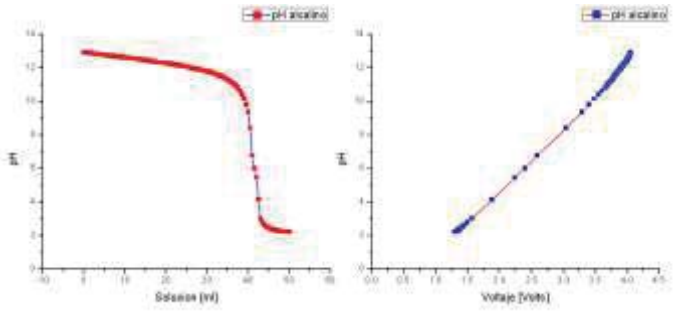


Figura 9. Gráficas de detección para un pH alcalino respecto a la solución de titulación utilizada y con respecto al voltaje detectado.

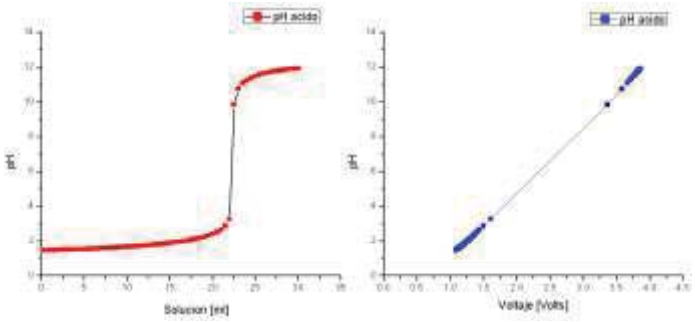


Figura 10. Gráficas de detección para un pH ácido respecto a la solución de titulación utilizada y con respecto al voltaje detectado.

De acuerdo a diversas pruebas realizadas y mediantes los datos adquiridos con el dispositivo (Arduino) se realizaron las gráficas para llevar acabó los ajustes de calibración como se observa en la figura 11 y 13.

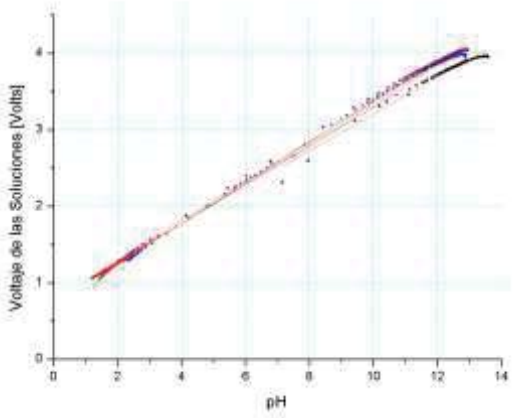


Figura 11. Gráfica de Ajuste para el sensor de pH.

Ya realizado el ajuste de calibración y mediante una regresión lineal se determinó la ecuación para el pH, que está dada por:

pH= (3.900814687426670*(lectura analógica*0.004887585533)-2.947571372898340)

En la figura 12 se muestra la Temperatura utilizando como medio de detección un termistor, para lo cual el grafico es de Temperatura con respecto al voltaje.

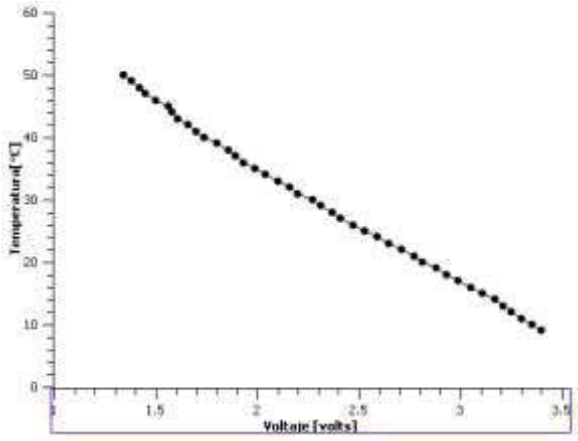


Figura 12. Gráfica de detección de la temperatura.

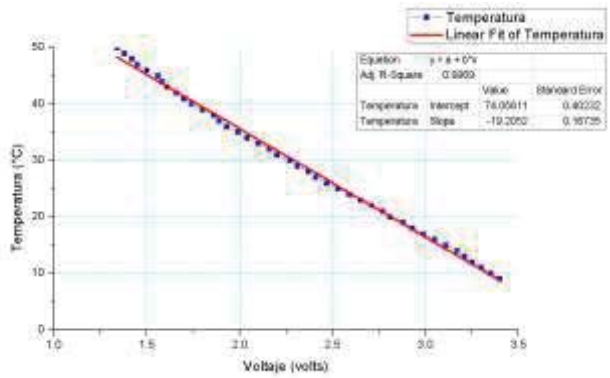


Figura 13. Gráfica de Ajuste para el sensor de Temperatura.

Una vez procesados los datos adquiridos, realizando su ajuste de calibración y realizando una regresión lineal se determinó la ecuación de la temperatura, que esta dada por:

Temperatura= (-0.052069231*(lectura analógica*0.004887585533)+3.856044717)

IV. CONCLUSIONES

Mediante el proceso de detección y con los ajustes de calibración realizados, se observó que los sensores utilizados Presentan una detección similar a los equipos que comúnmente se utilizan en los laboratorios.
Así mismo se comprobó que hablando de costos para llevar acabó la construcción del equipo es mucho menor en comparación con los equipos comerciales.

La finalidad de diseñar e implementar un equipo de monitoreo de este tipo es tener información inmediata y confiable de lo que está pasando en un cuerpo de agua y que permita a los tomadores de decisiones hacer lo adecuado.
Disminuir riesgos al personal de monitoreo referente a condiciones extremas de lluvia y temperatura.

Algunas de las mejoras que se pueden implementar a futuro son el implemento de nuevos parámetros de detección, que la información se envié a distancia y de manera remota, que la alimentación sea en base a un panel solar entre otras.

REFERENCES

[1] de la Federación, D. O. (1996). Norma Oficial Mexicana NOM 127 SSA11994. *Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México, DF*, *18*.

[2] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1915). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 2). American Public Health Association.

[3] Artero, Ó. T. (2013). *Arduino: curso práctico de formación*. RC Libros.

[4] de la Federación, D. O. (2011). Norma Oficial Mexicana NMX AA 008 SCFI2016. Análisis de agua, determinación del pH.

[5] de la Federación, D. O. (2000). Norma Oficial Mexicana NMX AA 007 SCFI2013. Análisis de agua, determinación de la Temperatura.

[6] Potter, E. C., & King, C. V. (1957). Electrochemistry. Principles and Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, *104*(5), 115C-116C.

Design of a vertical axis wind turbine with sustainable materials, Part 1: CAD design and modeling of flow field and stresses

Alejandro Roberto Tello Campos[1], Sergio Rivera Cabrera [1] and Alejandro Adolfo Sepúlveda Barrera[1]

[1] Universidad Politécnica de Cuautitlán Izcalli, Fracción G de la Exhacienda de Santa María Tepojaco, C.P. 54760, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, alejandro.tello@upci.edu.mx, alejandro.sepulveda@upci.edu.mx, Sergio.rivera@arvinger-tech.com

Abstract— In the past there is been increasingly interest towards the development of wind turbines around the world. The fact that wind energy is free to use it as a source for producing electricity has been exploited during the last 60 years. Horizontal wind turbine designs have been developed and used to produce from 1 kW to 10 or more MW. Besides this the efficiency being found is depending on the way energy is being transferred and these designs van be used with 3-15 m/s wind velocities. On the other hand the vertical wind turbine design is a more compact design that can take advantage of 3-60 m/s wind velocities. It also involves the inclusion of induction generators that can be connected easily to a converter and be used in domestic and rural areas where no electricity is being provided. The vertical wind turbine designs range from the basic Darrieus, hybrid Darrieus and Savonius , rotor straight bladed to helical designs with gear mechanisms or direct drive transmission. These designs involve the use of carbon fiber to epoxy materials to give mechanical strength and light weight to the design. In this respect the vertical axis helical wind turbine has been considered as a compact design that could be initially a module design which can be extended to a multiple module design giving the flexibility of use with an induction permanent magnet design for domestic or rural applications. The CAD design of the Vertical wind turbine was created with Solidworks ™, and then was modelled the flow of air in Solidworks ™ to visualize the pressure and velocities encountered. This will help to obtain key parameters such as torque developed. Also, a simulation of the stresses produced was performed to determine the possible areas of improvement in the vertical wind turbine before it is actually fabricated.

Keywords—VAWT, simulation, flow, stress, rotor.

I. Introduction

Today, needs of electrical power continue growing worldwide. Eolic energy is an option that helps to answer these enery needs. México´s national grow plan (Prodesen 2016-2030) and the prospective of the electrical sector(2013-2027)[1] establishes that the instantaneous demand of electricity is 40,710 MW. From this figure, about the 11% will be produced from wind energy by 2021 and 14% will be produced by 2030. Hoy las necesidades de energía eléctrica continúan creciendo a nivel mundial. La energía eólica viene a responder a las necesidades de energía de tipo renovable. The area of la Ventosa in Oaxaca is the area where 81.2% of the installed capacity of wind energy in México is located. The potential of wind power to be generated is in the order of 50,000 MW in México. This resource is located in Oaxaca, Baja California, Sonora and Tamaulipas where the winds velocity is in the order of 12 m/s.

In the world wind energy keeps growing in countries like USA, Spain, Germany, Denmark and Asia.

México is one of the countries where investment and capacity projections are being increased despite the reforms and laws that need to be improved.

At present the technologies involving horizontal wind turbines (HAWT) are being promoted throughout the world for big needs of power generation. Small vertical wind turbines (VAWT) producing from some kilowatts to 4 MW have been used in rural applications[2]. Other institutions such as INEER in México[3] have developed HAWT in the order of 500 W with velocity control, manual/automatic rotor braking devices. In this regard, researchers have used materials for the construction of the rotor that have non-sustainable materials such as fiber glass[4]. This area is of main importance for the development of small VAWT with sustainable materials. Researchers have used the static rotor aproximation for the load analysis of the rotor of a wind turbine[5]. The standard IEC indicates the cases of load that should be considered[6].

II. Description of model

The CAD model was developed on Solidworks™ was based on the concept of a VAWT type helical. The model consists of a fixed stator and a rotor used for the flow and stress simulations required to obtain the performance curves and in this way propose improvements in the mechanical design.

The model consists of the following parts:

Lower and upper plates of the rotor
Rotor blades.
Lower and upper plates of the stator
Guide vanes of stator
Rotor shaft

The assembly was designed so that it would not need any fixing devices. Due to this the elements can be assembled with only a minimal amount of welding points or adhesives avoiding the use of fasten screws that would impose a

balancing process for every built unit, due to the inherent excentricity that these fastening devices would provide to the mobile parts rotating in a circular motion.

The materials used were selected based on the current use:
:

a) Solid Celular policarbonate, with UV resistance of 8mm
b) Cellular policarbonate VEROLITE 2UV of 8mm
c) Aluminum SAE 6061
d) Carbon steel SAE/AISI 1020 / 1045

Figs. 1 through 4 show the construction of the assembly parts of the VAWT

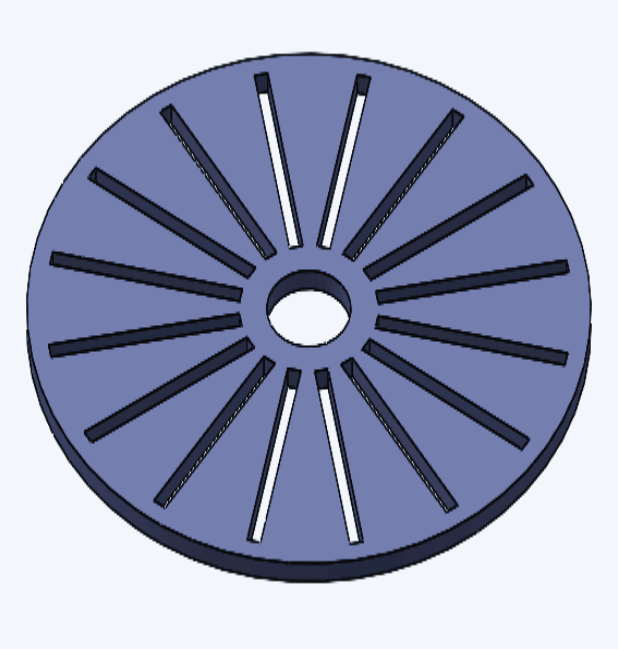


Fig. 1.- Lower and upper plate of the rotor

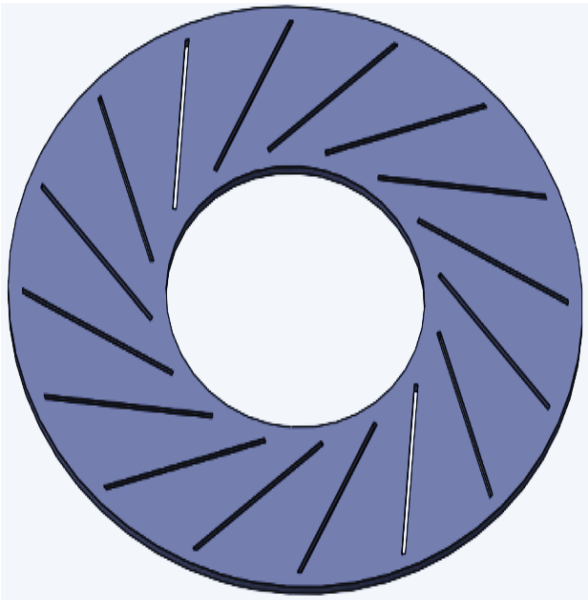
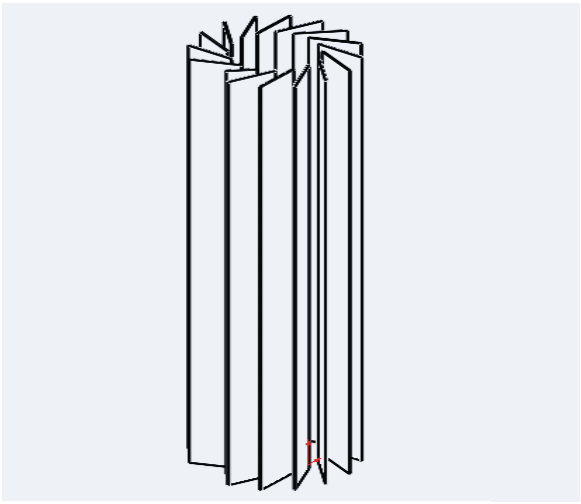


Fig 2. Upper and lower plate of the stator



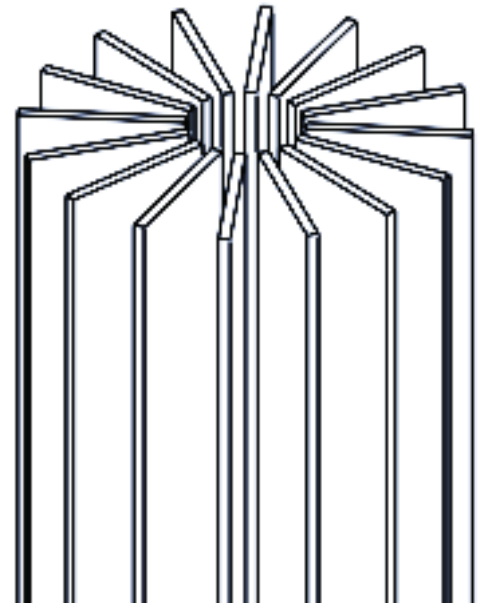


Fig 3. Guided vanes of the stator(top) and rotor blading (bottom)

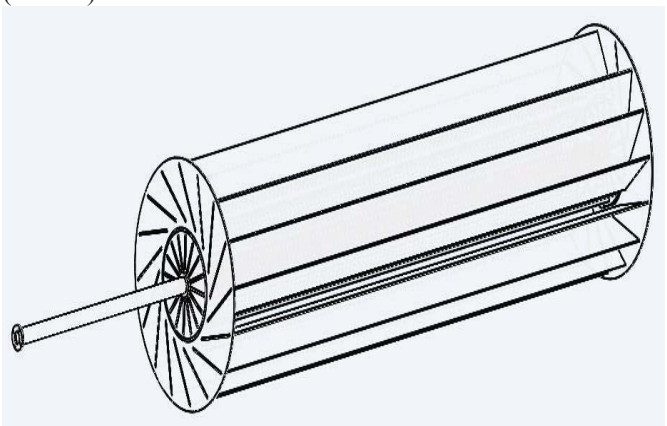


Fig 4. Assembly of rotor-stator blading with shaft

II.1Simulation of VAWT

The CAD model was used to set up the flow and stresses simulation of the VAWT. The corresponding module of the Solidworks program was used for simulating the flow across the rotor. The model was discretized so it can be used by the program. The stress simulation was performed using a static model of the rotor and stator of the VAWT.

II.2 Description of the flow simulation

The CAD model of the VAWT was developed using Solidworks ™. The flow analysis was done considering the 3D model of the whole set of rotor and stator of the VAWT. The boundary conditions were imposed on the entrance and outlet of the wind tunnel proposed. Air at constant conditions of pressure and temperature was used as the fluid. The inlet velocity was 5 m/s with 1% of turbulence. The pressure at the outlet was set to 0 Pa. The wind tunnel walls were set to have laminar wall conditions for the axial velocity. The grid used for the simulation was determined to be composed of tetrahedral elements. At the beginning it was considered to use a coarse grid and after a finer grid was used. The setup of the simulation obtained is shown in Fig. 5. After, the simulation was performed the results of the simulation were evaluated by means of the pressure and velocity contours. Figs 6 and 7 show the contours obtained. The torque and other parameters obtained during the simulation are shown in Table 1 as follows.

Table 1 results of flow simulation

Goal Name	Unit	Value	Averaged Value
GG Friction Force (X) 2	[N]	0.320823772	0.317681285
GG Friction Force (Z) 2	[N]	28.01736187	28.04224788
GG Av Shear Stress (X) 1	[Pa]	0.010488106	0.010385374
GG Max Shear Stress (X) 1	[Pa]	0.747323491	0.743479075
GG Av Shear Stress (Y) 1	[Pa]	0.007251286	0.007341662
GG Max Shear Stress (Y) 1	[Pa]	0.747212756	0.739037647
GG Av Shear Stress (Z) 1	[Pa]	0.915920435	0.916733988
GG Max Shear Stress	[Pa]	1.653078979	1.660563934

(Z) 1			
GG Torque (X) 1	[N*m]	27.0351187	24.16891239
GG Torque (Y) 1	[N*m]	-243.7928185	-245.5959066
GG Torque (Z) 2	[N*m]	-11.76448805	-11.59752695

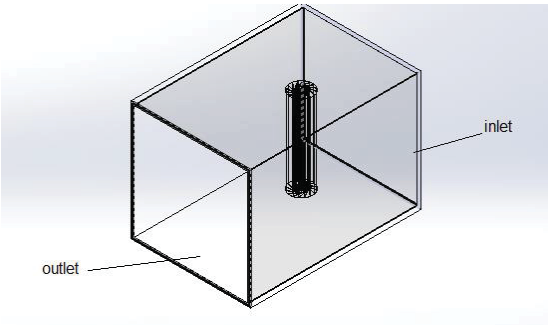


Fig. 5 Wind tunnel and VAWT

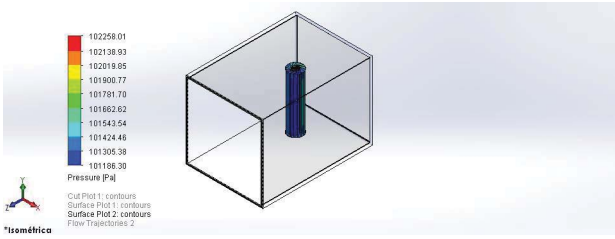


Fig. 6 Pressure contours

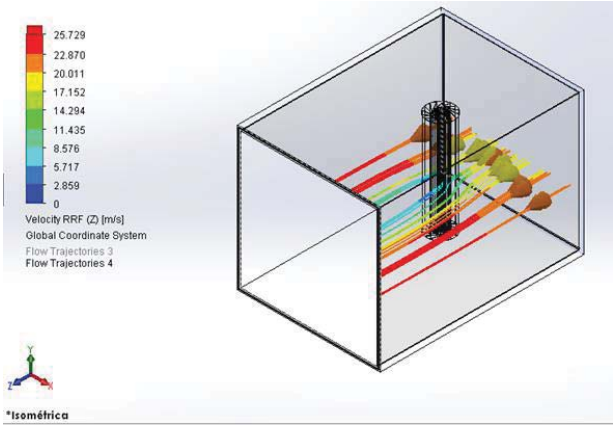


Fig. 7 Flow results

II.3 Description of static simulation

After performing the flow simulation of the VAWT, the corresponding flow field was imported for the static analysis. The static analysis considered only the VAWT with a fixed condition set at the lower plates of the stator and rotor.The materials used for the simulations were aluminum, galvanized steel, PVC and PVC rigid.The corresponding mechanical features were those found in the library of Soliworks ™.

The grid used is shown in Fig 8. It uses tetrahedral elements.



Fig 8 Grid

The results obtained were displacement and Von Misses stresses for aluminum 1060 which are shown in Figs 9, 10,11.

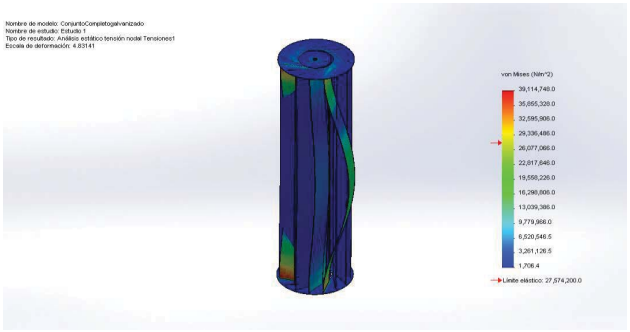


Fig. 9 Von Misses stress aluminum 1060

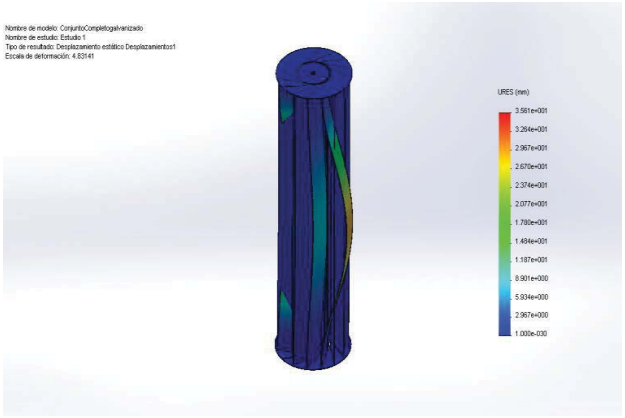


Fig. 10 Displacements aluminum 1060



Fig. 11 Unit displacements aluminum 1060

For the materials considered the results are outlined in Tab les 2, 3 and 4. The best material from the static analysis is the rigid PET.

Table 2 Von Misses stresses

Material	Mín.	Máx.
Aluminum 1060	1706.38 N/m^2 Nodo: 71663	3.91147e+007 N/m^2 Node: 47312
Galavanized steel	1070.29 N/m^2 Nodo: 71280	4.01027e+007 N/m^2 Node: 45431
PVC	1332.46 N/m^2 Nodo: 71257	3.8872e+007 N/m^2 Node: 47312
Rigid PVC	885186 N/m^2 Nodo: 2920	2.91536e+011 N/m^2 Node: 8299

Table 3 Displacements

Material	Mín.	Máx.
Aluminum 1060	0 mm Nodo: 97489	35.6052 mm Node: 44779
Galvanized steel	0 mm Nodo: 97489	12.4 mm Node: 44779
PVC	0 mm Nodo: 97489	820.176 mm Node: 44779
Rigid PVC	0 mm Nodo: 6	1.64949e+010 mm Node: 12656

Table 4 Unit displacements

Material	Mín.	Máx.
Aluminum 1060	1.10065e-008 Element: 31251	0.000381329 Element: 21304
Galvanized steel	4.11882e-009 Element: 31251	0.000129153 Element: 21304
PVC	1.55958e-007 Element: 31329	0.00904504 Element: 21304
Rigid PVC	0.000408561 Element: 17395	150.53 Element: 21227

After the stage of wind turbine simulation; the construction of the first prototype and tests in a real environment will give us the guidelines to follow in relation to the materials that could be used to design a functional turbine. It is important to consider an Eco-Design process that allows us to obtain a totally sustainable VAWT turbine. In this regard it is a priority

to construct a LCA (Life Cycle Assessment) which will allow us to discern between a great range of materials that can make a sustainable VAWT turbine and thus have the most convenient selection. On one side the use of aluminum appears to have a negative impact since Mexico is not a major producer of this material, and importing it involves higher energy consumption for transport.

Also, the use of one of the materials most used for this purpose such as polycarbonate seems to have no environmental impact but the manufacturing process involves the use of very toxic substances such as Phosgene, Chloroformate and Bisphenol A during its synthesis, the latter with great impact on the environment.

The steps to follow for an LCA shown in Fig. 12 would cover different stages of the product life cycle:

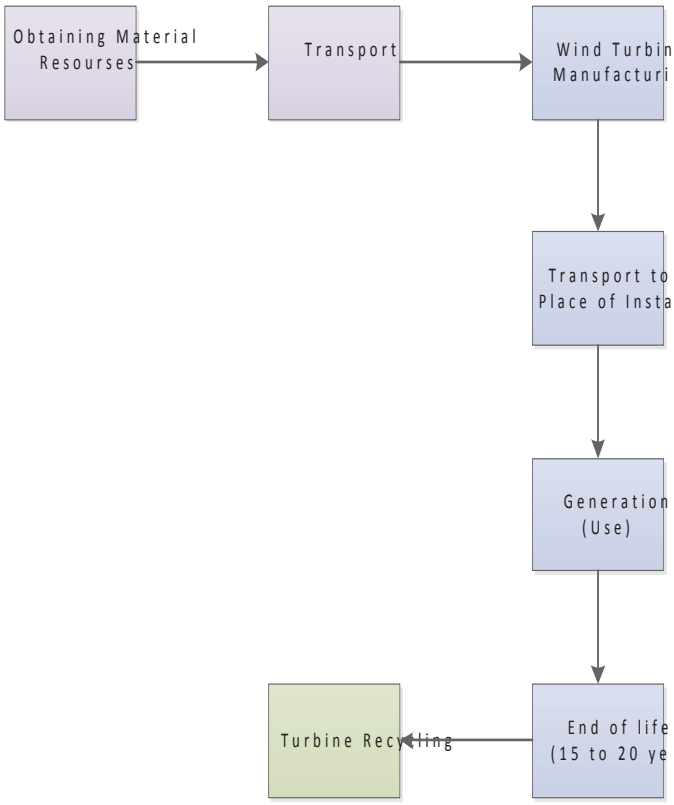


Fig. 12 Life cycle Assesment (LCA)

III. Conclusions and Future Work

The conclusions are as follows:

1. It is necessary to carry out a parametric study for the CFD works in order to evaluate the torque developed while the rotor is static.
2. It is necessary to carry out a CFD analysis considering a control volume rotating around the rotor of the VAWT.
3. Based on our findings the CFD model is working well and the torque obtained is comparable to the one obtained by analytical means.
4. The best material from the point of view of static analysis is the rigid PVC.
5. More investigation is necessary to evaluate the convenience of using sustainable materials.

Akcnowledegements

We thank the cooperation of Universidad Politécnica de Cuautitlan Izcalli for the development of these works.

References

[1] Sener “Prospectiva del sector Eléctrico 2013-2027” , 2013.

[2] Sener, “Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2016-2030”, 2016.

[3] Garduño Ramirez R. et al, “Investigación, desarrollo e innovación tecnológica de sistemas de control de aergogeneradores” Instituto de Investigaciones Eléctricas, Boletin abril-junio 2012

[4] Leon Mishnaevsky Jr. *Encyclopedia of Life Support Systems* (EOLSS), “Composite materials in wind energy technology” Wiley,2007.

[5] Sorensen N.N., Johansen J, and Conway S., “CFD Computations of Wind Blade Loads During still Operation”, Riso-R-1465-(EN), Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2004.

[6] IEC , Wind turbine generator systems-Part 2 Safety of small wind turbines, International Standard IEC 1400-2, Fisrt edition, 1996.

Producción de etanol a partir de biomasa de la poda de higuerilla.

Leopoldo Javier Ríos González[a], Ana Yamile Mendoza Siller[b], Thelma K. Morales Martínez[c], José Antonio Rodríguez de la Garza[d]
Departamento de Biotecnología Ambiental
Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas.
Saltillo, México
leopoldo.rios@uadec.edu.mx[a],
ana_ana1818@hotmail.com[b], tkmorales@hotmail.com[c],
antonio.rodriguez@uadec.edu.mx[d]

Rubén López Cervantes[e], José Antonio González Fuentes[f]
Departamento de Ciencias del Suelo[e], Departamento de Horticultura[f].
Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro
Saltillo, México
loceru03@hotmail.com[e], jagf252001@gmail.com[f]

***Resumen*— Deberán surgir energías renovables alternativas para satisfacer de manera sostenible las demandas energéticas del presente y del futuro. Una de las alternativas actuales a los combustibles fósiles son los biocombustibles. Uno de ellos es el etanol, del cual el desarrollo de la primera generación es muy avanzado, sin embargo el de segunda tiene un gran potencial considerando la disponibilidad de la materia prima. La higuerilla (*Ricinus communis L.*), es una planta herbácea de la cual se obtiene el aceite de ricino, contiene encerrados en el vástago y en las hojas azúcares hidrolizables los cuales tienen potencial para transformarse en diversos productos importantes tales como el etanol. El objetivo de este trabajo fue el evaluar las etapas de pretratamiento por autohidrólisis a diferentes condiciones seguido de la sacarificación enzimática de la biomasa pretratada. Los resultados obtenidos del pretratamiento por autohidrólisis mostraron una mayor una solubilización de xilanos del 77.49% con una recuperación de glucanos del 82.98% (sin remoción de lignina) a 200 °C por 15 min (Factor de Severidad de 3.37). Durante la optimización de la sacarificación enzimática los resultados mostraron una máxima liberación de glucosa (60.39 g/L) a una carga de sólidos del 20 % y una carga de enzima del 25 UPF/g de glucanos, correspondiendo a un 98.81 % de rendimiento de hidrólisis.**

Palabras clave: etanol, higuerilla, pretratamiento por autohidrólisis, sacarificación enzimática.

I. Introducción

El bioetanol es un combustible líquido sostenible que se espera tenga un futuro prometedor para hacer frente a la crisis energética global de hoy y al mejoramiento de la calidad del medio ambiente. El de segunda generación tiene un gran potencial considerando la disponibilidad de la materia prima, aunque su desarrollo no es tan avanzado como el de primera. [1]. La higuerilla (*Ricinus communis L.*), miembro de la familia Euphorbiaceae, es un arbusto perenne tropical, subtropical o herbáceo tropical que puede ser cultivado en tierras marginales y condiciones climáticas variables. Se cultiva en muchos países como Estados Unidos, India, China, África central, Brasil y Australia. De esta planta se obtiene el aceite de ricino, la cual contiene una citotoxina potente llamada ricina, haciendo que el cuerpo de la planta no sea apta para el consumo humano o animal. Sin embargo, los azúcares hidrolizables encerrados en el vástago de la higuerilla y las hojas tienen el potencial para transformarse en diversos productos importantes tales como el etanol [2]. Los pasos para la producción de bioetanol conllevan en principio la obtención de un sustrato óptimo para generar rendimientos rentables, una etapa de pretratamiento del material que puede ser realizada bajo diferentes factores físicos y/o químicos, seguida de un proceso de hidrólisis de la celulosa y por último la fermentación de los azucares generados. Finalmente, para propósitos de uso como carburante, el etanol del caldo de fermentación debe ser separado hasta un grado de deshidratación >99.5 % [3]. En la etapa de pretratamiento se rompe el paquete de lignina, libera celulosa de la matriz de la pared celular, disminuye la cristalinidad de la pared e incrementa la porosidad de la biomasa, mejorando la hidrólisis enzimática [4]. Los métodos de pretratamiento más utilizados son: por álcali diluido [5], explosión de vapor [6], oxidación húmeda [7] y la hidrólisis ácida [8]. La sacarificación (hidrólisis) es un paso crítico para la producción de etanol, donde los carbohidratos estructurales son convertidos a monómeros simples. Las principales tecnologías propuestas para la hidrólisis de celulosa son hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática. Comparado con la hidrólisis ácida, la hidrólisis enzimática requiere de menos energía y se lleva a cabo bajo condiciones amigables con el medio ambiente, con baja toxicidad, baja corrosión, además de que no hay formación de productos inhibitorios de la fermentación, debido a que las enzimas utilizadas son altamente específicas hacia el sustrato (celulosa) rompiendo los enlaces para generar azúcares. Las enzimas celulolíticas envuelven endo y exoglucanasas y β-glucosidasas. Las endoglucanasas atacan las regiones de baja cristalinidad de la fibra celulosa, las exoglucanasas remueven las unidades de celobiosa de la cadena terminal y finalmente las unidades de celobiosas son hidrolizadas a glucosa por β-glucosidasas. [9].

II. Metodología

1) Materia prima.

Biomasa de tallos, hojas y peciolos de *Ricinus communis L.* deshidratados fueron proporcionados por el Departamento de

suelos de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN), localizada en Saltillo, Coahuila, México, los cuales fueron recolectados de la post-cosecha, producida de la poda de la planta (procedimiento para facilitar la cosecha).

2) Acondicionamiento de la materia prima.

Cada muestra fue molida y tamizada utilizando un molino de corte Marca Retsch SM100 hasta un tamaño de partícula promedio de 2 mm y finalmente almacenadas en un recipiente de plástico a temperatura ambiente.

3) Desarrollo experimental.

Los ensayos fueron llevados a cabo en un Reactor Parr® de 200 mL de capacidad a una relación masa:volumen 1:6 (m/v) a diferentes condiciones de temperatura (140 °C, 160 °C, 180 °C y 200 °C) durante 15 minutos, generando diferentes factores de severidad (Tabla 1). El factor de severidad (FS) combina el tiempo de pretratamiento y la temperatura. El FS de cada tratamiento fue calculado de acuerdo a la ecuación (1) [10]

$$FS=\log\left\{t*\exp\left[\frac{T_H-T_R}{14.75}\right]\right\} \qquad (1)$$

t = Tiempo de pretratamiento en minutos
T_H =Temperatura de pretratamiento en °C
T_R =es la temperatura de referencia (100°C).
14.75= Parámetro empírico relacionado con la energía de activación y temperatura.

TABLA I. Condiciones experimentales del pretratamiento por autohidrólisis de biomasa de *Ricinus communis L.*

Exp.	Condiciones		
	Temperatura (°C)	*Tiempo (min)*	*FS*
1	140	15	2.14
2	160	15	2.35
3	180	15	2.69
4	200	15	3.37

B. Sacarificación.

Los ensayos para la optimización de la sacarificación enzimática utilizando el material pretratado seleccionado en la etapa anterior fueron llevados a cabo utilizando el complejo comercial Cellic® Ctec 3 (proveído por Novozymes, Dinamarca), durante un periodo de tiempo de 72 h, mediante un diseño factorial completo 2^3. Los dos factores fueron: 1) la carga de sólidos (10%, 15% y 20%) y 2) la carga de enzima (15, 20 y 25 UPF/g de glucanos).

III. Resultados

A. Pretratamiento

Los resultados obtenidos del pretratamiento por autohidrólisis mostraron una mayor solubilización de xilanos (77.49 %) con una recuperación de glucanos del 82.98 % (sin remoción de lignina) a un FS de 3.37.

TABLA II. Composición química de biomasa de higuerilla (*Ricinus communis L.*) después de pretratamiento por autohidrólisis.

Condiciones	Remoción (%)		
	Glucanos	*Xilanos*	*Lignina*
140°C/15min	0	0	0
160°C/15min	0	2.32	0
180°C/15min	8.06	43.83	0
200°C/15min	17.02	77.49	0

B. Sacarificación.

TABLA III. Hidrólisis enzimática de biomasa de higuerilla pretratada por autohidrólisis (200°C/ 15 min).

Exp.	*% Sólidos*	*Relación E/S FPU/g de glucanos*	*Glucosa (g/L)*	*Rendimiento de hidrólisis.*
1	10	15	31.02	50.76
2	10	20	30.84	50.47
3	10	25	33.185	54.31
4	15	15	45.73	74.83
5	15	20	46.88	76.71
6	15	25	46.11	75.46
7	20	15	58.89	96.36
8	20	20	59.78	97.83
9	20	25	60.39	98.81

La Tabla III muestra que la concentración de glucosa liberada y por tanto el rendimiento de hidrólisis se incrementó con el aumento de la carga de sólidos. Las máximas concentración de glucosa observada fue en el rango de 58.8 a 60.3 g/L a la máxima carga de sólidos estudiada (20 %). Esta misma Tabla ilustra que el incremento de la carga de enzima no influyó significativamente en la liberación de glucosa.

IV. CONCLUSIONES

En general fue posible obtener altos rendimientos de hidrólisis enzimática a partir de biomasa de higuerilla pretratada por autohidrólisis. Estos resultados permitirán la obtención de mayores concentraciones de etanol durante el proceso de fermentación, permitiendo que el proceso de separación (destilación-deshidratación) sea factible económicamente.

AGRADECIMIENTOS

A la Secretaria de Energía (SENER) y a CONACyT por el financiamiento otorgado para el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS

[1] Aditiya H., Mahlia T., Chong W. Nur H., Sebayang A. "Second generation bioethanol production: A critical review". Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 66, pp. 631-653. Diciembre 2016. (referencias).

[2] Mainak Mukhopadhy, Airam Kuila, D.K. Tuli,Rintu Banerjee. "Enzymatic depolymerization of Ricinus communis, a potential lignocellulosic for improved saccharification". ScienceDirect. vol. 35, pp. 3584-3591, Agosto 2011

[3] Hodge, D.B., Karim, M.N., Schell, D.J., McMillan, J.D. "Model-based fedbatch for high-solids enzymatic cellulose hydrolysis". Applied Biochemistry Biotechnology, vol. 152(1), pp. 88-107. Enero 2009.

[4] Reyna Martínez R. (2013). "Optimización del proceso de deslignificación biológica de biomasa Agave lechuguilla para la producción de bioetanol de segunda generación".(Tesis de Licenciatura inédita). Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, Coahuila.

[5] Zhang S, Jiang M, Zhou Z, Zhao M, Li Y. "Selective removal of lignin in steam-exploded rice straw by phanerochaete chrysosporium". International biodeteroration and biodegradation. vol. 75, pp. 89-95. Noviembre 2012.

[6] Hernández Salas JM, Villa Ramírez MS, Veloz Rendón JS, Rivera Hernández KN, González César RA, Plascencia Espinosa MA, Trejo Estrada SR. "Comparative hydrolysis and fermentation of sugarcane and agave bagasse". Bioresource Technology. vol. 100, pp. 1238-1240. Febrero 2009.

[7] Rosgaard L., Pedersen S., Meyer A.S. "Comparison of different pretreatment strategies for enzymatic hydrolysis of wheat and barley straw". Applied Biochemistry and Biotechnology. vol. 143, pp. 284-296. Diciembre 2007.

[8] Hendriks A.T.W.M., Zeeman G. "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass". Bioresource Technology. vol. 100, pp. 10-18. Enero 2009.

[9] Sarkar Nibedita, Kumar Ghosh Sumanta, Bannerjee, Aikat Kaustav. "Bioethanol production from agricultural wastes: An overview". Renewable Energy. vol. 37, pp. 19-27. Enero 2012.

[10) Overend R.P, Chornet E. Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. Philosophical transactions of the royal society A. 321, 523–536. Abril 1987.

Energías renovables como fuente de alimentación para la remoción de cromo en aguas residuales.

V.V. Alcántara Barcenas, J. Fuentes García, M.P. Bremauntz Michavila, I. Elizalde Martínez
Subdirección de Postgrado.
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Cd. de México, México
pilarbrem@yahoo.com.mx

R. Vázquez Medina
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada
Unidad Querétaro
Instituto Politécnico Nacional
Querétaro, México

Resumen—
Los efluentes de desecho de la industria de la curtiduría presentan elevadas concentraciones de contaminantes entre ellos el cromo (III), lo cual implica un riesgo para la salud.
El efluente del curtido presenta concentraciones típicas de 2,500 ppm de cromo. Dicho contaminante puede recuperarse para ser reutilizado en el proceso. Cualquier tecnología empleada para la recuperación o remoción de cromo demanda altos consumos de energía. En este trabajo se presentan el diseño de un sistema de fuentes de energía renovables para suministro a un proceso de remoción de cromo a escala de banco.
Se evaluaron 3 tipos de energías: biomasa, solar e hidrógeno. Como resultado del análisis se concluyó que la biomasa no resulta factible para el abastecimiento de energía ya que el proceso involucra varias etapas: metalogénesis, purificación del metano y generación de electricidad, resultando en poca eficiencia en el sistema de suministro en comparación con otras fuentes que proporcionan electricidad en tiempos cortos.
Para la remoción del cromo (III) a través de métodos electroquímicos en una escala de 20 L, la demanda de electricidad se fijó en 1.5 KW. Las energías para el suministro son: energía de hidrógeno y energía solar. La principal fuente de energía es la solar, ya que su costo de instalación y operación es bajo y el tiempo de puesta en marcha del equipo es rápido y seguro. Cómo segunda opción es la energía de hidrógeno que es de alta complejidad técnica y el tiempo de puesta en marcha de la tecnología es rápido.
El suministro de 1.5Kw, puede rezalizarse con un arreglo de 6 paneles con capacidad nominal de 1.9 Kw, almacenamiento en baterias de gel de ciclo profundo; la celda de hidrógeno (300W capacidad máxima) se usará en caso de que las celdas solares no suministren la energia requerida debido a variaciones climáticas.

Keywords—componentes; Energía Renovable, Remediación, Recuperación de cromo, Curtiduría.

I. INTRODUCCIÓN

En el sector industrial, en este caso específico la industria de la curtiduría, las aguas residuales emitidas tienen diferentes contaminantes, en su mayoría son compuestos dañinos para la salud. Una alternativa es la recuperación de metales como el cromo, que es uno de los compuestos principales para curtir la piel.

Los efluentes de la industria de la curtiduría presentan elevadas concentraciones de contaminantes de materia orgánica y cromo (III), lo cual implica un riesgo para la salud.

La recuperación de los metales de cualquier residuo es un reto reciente que afronta la ciencia y tecnología. Una alternativa es el uso de procesos electroquímicos, para la electrodeposición de cromo, sin embargo es un proceso que requiere niveles altos de energía eléctrica y el costo sería elevado. Una opción para disminuir el costo de la energía eléctrica es el uso de energías renovables que deben ser evaluadas de acuerdo a la cantidad de energía eléctrica que requiera el sistema de recuperación de cromo.

La creciente demanda de energía eléctrica ha contribuido a los altos niveles de contaminación, como en el sector industrial y transporte que son sectores que liberan grandes cantidades de emisiones de gases efecto invernadero.

En este trabajo se presentan el diseño de un sistema alternativo de fuentes de energía renovables para suministrar el proceso electroquímico de recuperación de cromo a escala banco.

II. MARCO TEÓRICO

La misión más importante de la investigación en energía es el desarrollo de métodos, tecnologías y procesos que incluyan tecnologías limpias, eficientes, seguras y con sistemas energéticos sustentables.

La mejor forma de generar energía sustentable es aprovechar las condiciones climáticas de cada región e integrar sistemas híbridos que combinen fuentes de energías renovables como la energía solar fotovoltaica, con las fuentes de energía alterna como las tecnologías del hidrógeno a través de las celdas de combustible.

A. Energía solar

La energía solar, es aquella que se obtiene directamente de la radiación del sol, como la energía térmica, en donde se transforma esta radiación en calor para ser utilizada en el secado de granos, calentamiento de agua y para celdas fotovoltaicas. El efecto fotovoltaico consiste en fotones de diferente longitud de onda que son absorbidos materiales tales como silicio; la energía contenida en los fotones es cedida a los electrones que forman parte de los átomos de silicio; con este excedente de energía, el electrón es capaz de escapar de su posición normal para formar parte de una corriente en un circuito eléctrico y así, generar electricidad. Los dispositivos para llevar a cabo de manera eficiente la transformación de energía solar en eléctrica por medio de materiales que experimentan el efecto fotovoltaico son las celdas fotovoltaicas.

La atmósfera difunde el 17.5% de la radiación, de la cual el 10.5% es absorbida por el suelo y el 7% regresa al espacio exterior. Las nubes reflejan al espacio exterior un 24%, absorbiendo un 1.5% y enviando al suelo, como radiación difusa, el 14.5%, que es absorbida por el mismo.

El 47.5% de la radiación llega efectivamente a la superficie de la Tierra por tres vías:

- Radiación directa: Es la radiación que incide sobre los objetivos iluminados por el Sol sin haber interaccionado.
- Radiación difusa: Es una radiación que incide indirectamente, como reflejo de la radiación solar que es absorbida por el polvo y el aire (es la radiación típica de los días nublados)
- Radiación reflejada o albedo: Es la radiación procedente de la reflexión de la radiación directa en los elementos del entorno [1].

La energía solar fotovoltaica consiste en la transformación directa de la radiación solar en energía eléctrica.

El trabajo de la celda es provocar que los electrones libres vayan de un material semiconductor a otro en busca de un "hueco" que llenar. Esto produce una diferencia de potencial y por tanto una corriente eléctrica, es decir, que se producirá un flujo de electricidad del punto de mayor potencial al de menor potencial hasta que en los dos puntos el potencial sea el mismo.

B. Energía de hidrógeno: celdas de combustible.

Las pilas de combustible son fuentes estáticas de conversión de energía que transforman la energía química del combustible, directamente en energía eléctrica, mientras que las máquinas de calor convencionales producen energía eléctrica a partir de la energía química.

En casi todos los casos el combustible es hidrógeno o una mezcla de gases rica en hidrógeno. La reacción en una celda de combustible es:

Hidrógeno + Oxígeno (del aire) --> Electricidad + Agua + Calor

Una celda de hidrógeno de membrana de cambio protónico es silenciosa, eficiente y limpia. No produce ningún tipo de contaminación durante su operación. Los únicos subproductos son calor (que se puede utilizar para calentar aire o agua en un sistema de cogeneración) y agua.

Las celdas de combustible son eficientes en un 40-50%, significativamente más que las generadoras convencionales. Una planta de vapor es normalmente 35% eficiente, mientras la eficiencia de un motor de combustión interna en un vehículo típico es solo 15% [2].

Entre todas las alternativas citadas, las pilas de combustible con membrana de intercambio de protones (PEM), o simplemente pilas poliméricas, son actualmente la opción más prometedora para las aplicaciones móviles debido a su alta eficiencia, densidad de corriente y baja temperatura de operación (64°C), además de su disponibilidad comercial.

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El tratamiento por electrólisis catalítica de efluentes puede contribuir a la recuperación de metales pesados de aguas residuales, sin embargo el suministro de energía eléctrica para estos procesos puede ser una limitante. El suministro de energía a través de fuentes renovables como la energía solar, biológica o celdas de combustible puede ser atractivo para dichos sistemas.

En este caso se pretende suministrar energía a un prototipo a baja escala (20 L) para la recuperación de cromo de aguas residuales de la industria de la curtiduría.

De acuerdo a estudios previos se calculó que para el prototipo considerando un efluente de las curtidurías que

presenta concentraciones promedio de 2,500 ppm de cromo III, se requieren 1.5 kW de potencia nominal.

Aunado a la demanda del prototipo, otros equipos y accesorios periféricos se consideraron, entre ellos:
-Dos bombas peristálticas, y
-Sistema de lámparas para iluminación del área.

La demanda estimada fue de 1800 W.

IV. DISEÑO DEL SUMINISTRO ENERGÉTICO

Originalmente se evaluaron 3 tipos de energías: biomasa, solar e hidrógeno. Se hizo un análisis para compararlas de donde se concluyó que la energía de biomasa no resulta factible para el abastecimiento de energía; ya que el proceso se compone de varias etapas: metalogénesis, purificación del metano y generación de electricidad, lo cual implica poca eficiencia en el sistema de suministro; a comparación las otras fuentes que son factibles para proporcionar electricidad en corto tiempo.

La principal fuente de energía será la energía solar, su costo de instalación y operación es bajo y el tiempo de puesta en marcha del equipo es rápido y seguro. Cómo segunda opción es la energía de hidrógeno (celda PEM), que es de alta complejidad técnica y el tiempo en marcha de la tecnología es rápido. Dicha fuente de energía que se usará en caso de emergencia por si existiera alguna falla en la energía fotovoltaica.

En cuanto a la energía fotovoltaica su costo de instalación y operación es bajo y el tiempo de puesta en marcha del equipo es rápido. En la Ciudad de México la radiación solar es excelente para este sistema, ya que se aprovecha 5.3 horas promedio al día.

En el caso de la energía solar, se calculó un arreglo de 6 celdas de 320 W y 12V, para suministrar 1.8 KW esta energía será almacenada en baterías y se suministrara de acuerdo a la cantidad solicitada por el sistema electroquímico (Fig. 1).

Teniendo las especificaciones de los equipos que se usaran en el proyecto, se realizó una simulación arquitectónica de los mismos ya instalados, el espacio y la localización de los equipos fueron propuestos para posibles cambios de lugar como se muestra en la Figura 2

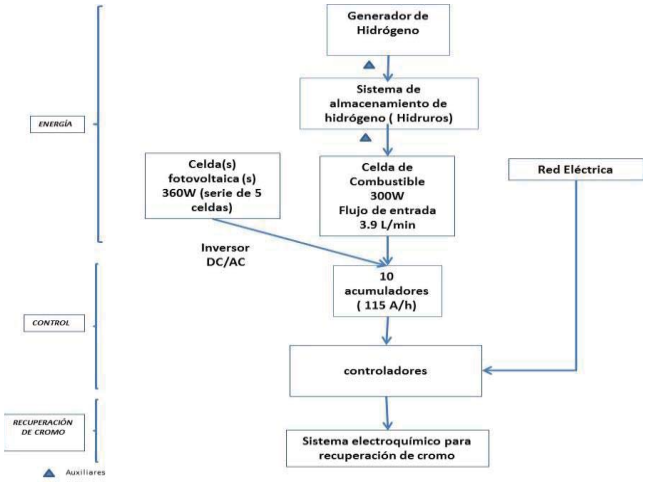


Figura 1. Diseño integrado de energías renovables para el suministro del Sistema electroquímico de recuperación de cromo

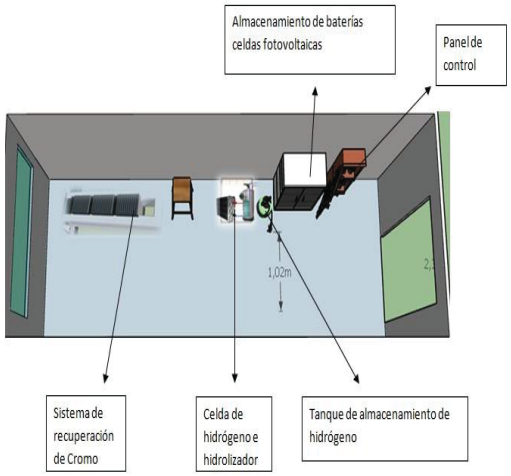


Figura 2. Simulación de la instalación de equipos de suministro y prototipo.

En el caso de la energía solar, se calculó un arreglo de 6 celdas de 320 W y 12V, para suministrar 1.8 KW esta energía será almacenada en baterías y se suministrara de acuerdo a la cantidad solicitada por el laboratorio. El área seleccionada permitirá que durante las horas solar pico, que son el número de horas por día cuando la insolación produce 1000 W/m^2 por día, la energía se podrá aprovechar al máximo.

En México la radiación solar promedio es de 4.5 a 5.0 kWh/m^2 al día, esto quiere decir que las celdas fotovoltaicas pueden aprovechar un 70% de sol durante 5 horas promedio de radiación solar.

Se considera que los paneles fotovoltaicos seleccionados tienen una eficiencia entre el 12%-25%, esto supondría una producción aproximada de entre 120-250 W/m² en función de la eficiencia del panel fotovoltaico.

El grado de inclinación es igual al grado de latitud en donde se encuentra. Entonces se debe instalar mirando hacia el sur con un ángulo de 19° respecto la horizontal en el terreno donde se encuentra (Fig.3.)

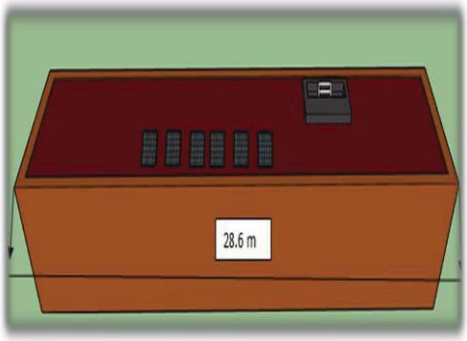


Figura 3. Distribución propuesta de los paneles solares en el Centro Mexicano para la Producción más Limpia.

Como sistema complementario de emergencia, se propone una celda de combustible, en específico una celda de combustible de intercambio de membrana protónico (PEM), la cual es ya una tecnología comercial, por su alta eficiencia y su velocidad de arranque. El arreglo propuesto para este sistema es: generador de hidrógeno, el sistema de almacenamiento de hidrógeno y finalmente la celda PEM. El sistema completo podrá abastecer en caso necesario 300 W que se emplearían para mantener la recarga de las baterias del sistema (Fig.4).

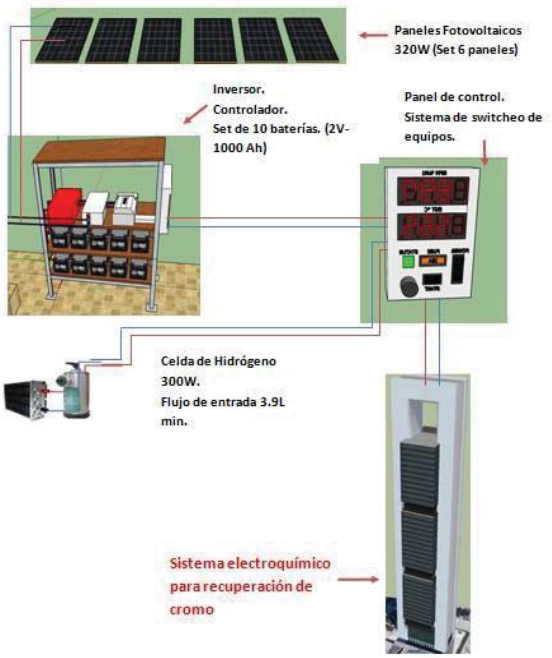


Figura 4. Sistema integrado de suministro de energía renovable.

V. CONCLUSIONES

Los resultados hasta ahora obtenidos del proyecto determinaron el cálculo de energía requerida para el sistema de recuperación de cromo que fue de 1.8 KW, que será suministrada por un sistema de 6 celdas fotovoltaicas de 320 W nominal cada una, el sistema fotovoltaico incluye un set de 10 baterías (2V-1000Ah). La celda de hidrógeno de 300 W que incluye un hidrolizador (5-30 bar), estos equipos estarán conectados al panel de control para el suministro adecuado de energía.

Será necesario que una vez adquiridos los equipos, se determine la eficiencia del sistema, haciendo pruebas de la energía real que proporcionan las celdas fotovoltaicas y la celda de hidrógeno PEM.

El proyecto tiene una visión a gran escala para las grandes industrias de curtido de pieles, dándoles un beneficio en el ahorro de energía eléctrica y la reutilización de cromo en el proceso de curtido, para favorecer al medio ambiente disminuyendo las emisiones de CO_2.

RECONOCIMIENTOS

Este trabajo se realizó dentro del Proyecto del Fondo sectorial CONACyT-SENER para la Sustentabilidad "ELIMINACIÓN SUSTENTABLE DE CROMO EN AGUAS RESIDUALES MEDIANTE ENERGÍAS RENOVABLES" No. CONACYT: 000000000246176

REFERENCIAS

[1] Ramón Méndez Pampin, Gladys Vidal Sáez, Karl E. Lorber (2007) "Producción Limpia en la industria de la curtiembre", Universidad de Santiago de Compostela, España, pp.21.

[2] Comisión Nacional del Medio Ambiente. ``Guía para el control Prevención de la contaminación industrial``, (2016) pp.7 Proyecto FDI-CORFO / INTECCHILE.

[3] Roberto Rodríguez Gil Tratamiento del cuero. (2017) "Producción de cueros curtidos". Cueronet. España.

[4] SENER (2008). "Prospectiva del Sector Eléctrico 2008-2017". Secretaria de Energía. México.

[5] José Francisco Vidaurri Ramírez, Josefina Morgan Beltrán, (2011), ``Nexo entre desarrollo económico de la industria curtidora y la sustentabilidad``, pp.39, México.

[6] MIE (2005). "Plan de Energías Renovables en España 2005 – 2010, Resumen". Ministerio de Industria y Energía. España, 2005.

[7] Andrea Larios Vázquez (2015), "Desarrollo y Prospectivas de energía renovable en México". Articulo economía informa [390] México.

[8] Hernández L. (2008) "El problema energético en el desarrollo global y la energía fotovoltaica". Revista Iberoamericana de Física. España.

[9] Oisik Das, Ajit K. (2015) "Sarmah science of the Total Environment, Mechanism of waste biomass pyrolysis: Effect of physical and chemical pretreatments" pp.15 New Zealand.

[10] Barnett, A., C. Honsberg, D. Kirkpatrick, S. Kurtz, D. Moore, D. Salzman, R. Schwartz, J. Gray, S. Bowden, K. Goossen, M. Haney, D. Aiken, M. Wanlass, K. Emery. (2006), "50% efficient solar cell architectures and designs". Proceedings of the IEEE PVSC, pp. 256

[11] Giancarlo Aquilaa, Edson de Oliveira Pamplonaa, Anderson Rodrigo de Queirozb, Paulo Rotela Juniorc, Marcelo Nunes Fonseca. (2015) "Renewable and Sustainable Energy Reviews". pp.1,USA

[12] Hakan Caliskan, (2015) "Energy, exergy, environmental, enviroeconomic, exergoenvironmental (EXEN) and exergoenviroeconomic (EXENEC) analyses of solar collectors".pp.8

[13] Javier María Méndez Muñiz, (2009) "Energía solar fotovoltaica" editorial fund. Confemetal pp.18, España.

[14] F.J. Rodríguez Varela, (2010), "Celdas de combustible", Cinvestav Unidad Saltillo.pp.12, México.

[15] Héctor M. Poggi-Varaldo Alfonso Martínez Reyes, José A. Pineda-Cruz, Sergio Caffarel-Méndez, (2008) "Energías renovables biológicas hidrógeno-pilas de combustible", México.

Avances en el escalamiento de reactores electroquímicos para la producción de bioelectrohidrógeno

Bibiana Cercado
Sistemas Electroquímicos de Energía
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.
Querétaro. México
bcercado@cideteq.mx

Sergio M. Herández Jiménez
Departamento de Procesos y Tecnología
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Cuajimalpa
Ciudad de México, México
shernandez@correo.cua.uam.mx

Eligio P. Rivero Martínez
Departamento Ingeniería y Tecnología
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM
Edo. De México, México
priveromtz@msn.com

***Resumen*— El hidrógeno es un vector energético con ventajas sobre otros combustibles. Los productos de su combustión son calor y agua, además posee una densidad energética mayor que la de los hidrocarburos por lo que su uso puede contribuir a la reducción de emisiones de CO_2. Sin embargo, el hidrógeno no existe aislado en grandes cantidades en la naturaleza por lo que debe ser obtenido a través de diversos procesos.**

En el 2005 se propuso una tecnología híbrida para producir biohidrógeno, las celdas de electrólisis microbianas (CEMs). En una CEM ocurre la oxidación de materia orgánica por microorganismos que colonizan un ánodo, teniendo como resultado la producción de protones y electrones. Los protones migran hacia el cátodo y los electrones recorren un circuito externo. Así, protones y electrones se combinan sobre el cátodo para dar lugar a la reacción de desprendimiento de hidrógeno (bioelectrohidrógeno).

En este trabajo se presenta una revisión de las estrategias reportadas para el escalamiento de CEMs, la eficacia de dichas estrategias, y un análisis de los factores que han limitado el éxito del escalamiento. Adicionalmente se señalan diversas consideraciones desde un enfoque de ingeniería que pueden contribuir a sustentar el escalamiento de reactores bioelectroquímicos.

***Keywords*—Hidrógeno, electroquímica, reactores biológicos**

I. ENERGÍAS ALTERNATIVAS

Esta La búsqueda de energías alternativas a las fuentes de energía no renovables es un tema de interés que día a día cobra mayor importancia. Aun cuando México es un país rico en petróleo, los acuerdos internacionales para la reducción de gases de efecto invernadero han impulsado en el país el desarrollo de tecnologías para la producción de energía limpia con el uso de recursos renovables.

Una forma de energía alternativa es la llamada Bioenergía. Se entiende por Bioenergía aquélla que se obtiene a partir de biomasa. Por su parte, la biomasa puede tener diversos orígenes, desde la biomasa agrícola (cultivos energéticos), hasta la biomasa residual presente en residuos sólidos y líquidos.

La materia orgánica en la biomasa es fuente de nutrientes para microorganismos participantes en la producción de diversos biocombustibles, entre los más comunes se tiene al etanol, metano, e hidrógeno.

Por su parte, el hidrógeno es considerado el vector energético del futuro debido a su alto contenido de energía por unidad de masa (238.5 kJ/g) y a sus productos de combustión no contaminantes. Diversos procesos entre los que se encuentran los termolíticos, de reformado y gasificación, y los electrolíticos que son los que se utilizan actualmente para producir hidrógeno a gran escala. No obstante, se están desarrollando bioprocesos para la producción de hidrógeno a partir de biomasa de desecho, con la doble ventaja de producir una forma de energía limpia y reducir la contaminación del medio ambiente.

Entre los bioprocesos más desarrollados para la producción de hidrógeno se puede nombrar a la fotofermentación, la

Financiamiento CONACYT-SENER-FSE Proyecto 247006.

fermentación obscura, y recientemente en el 2005 se han propuesto las celdas de electrólisis microbianas.

Una celda de electrólisis microbiana acopla elementos de una celda electroquímica y de un reactor de biomasa fija. En ella se alimenta materia orgánica que es oxidada por microorganismos adheridos al material que conforma el ánodo. A partir de esta primera reacción de oxidación, ocurren la transferencia de carga eléctrica desde el ánodo hacia el cátodo por un circuito externo, y la transferencia de carga iónica desde el anolito hacia el catolito atravesando una membrana selectiva a iones.

Se asume que el paso de protones a través de la membrana selectiva permite la reacción de evolución de hidrógeno sobre el cátodo, obteniéndose así hidrógeno puro a partir de material de desecho en condiciones de presión y temperatura ambiente, lo cual le confiere ventajas sobre los procesos termoquímicos de producción de hidrógeno.

Si bien las celdas de electrólisis microbianas parecen ser la tecnología ideal para la producción de hidrógeno, presentan múltiples desafíos para llegar a su aplicación a mayor escala que la ya establecida escala laboratorio.

Existen nuevos retos que vienen con la fusión de disciplinas. Tal es el caso de fusión de la biotecnología y la electroquímica para crear los sistemas bioelectroquímicos. Estas nuevas tecnologías están basadas principalmente en las ventajas que ofrecen los sistemas biológicos tales como la especificidad de la reacción y el crecimiento microbiano (auto replicación) que acoplados a la investigación en el área de la electroquímica sobre los electrodos (materiales, distribución o posicionamiento, entre otros) así como los mecanismos de transferencia de electrones ofrecen una nueva alternativa de electrosíntesis. Esta última requerirá ineludiblemente en un futuro el desarrollo de reactores bioelectroquímicos basados en microorganismos.

II. Sistemas Bioelectroquimicos Microbianos

A. *Definición*

Las celdas de electrólisis microbianas forman parte de los Sistemas Bioelectroquímicos Microbianos (SBEM), éstos de forma general agrupan a celdas galvánicas y a celdas electrolíticas. En las celdas galvánicas las reacciones de oxidación y reducción sobre los electrodos ocurren espontáneamente de tal forma que la energía química contenida en la materia orgánica es convertida en energía eléctrica. Por otra parte, en las celdas electrolíticas se requiere la aplicación de energía en forma de voltaje o de corriente eléctrica para dirigir las reacciones en los electrodos, así la energía eléctrica se transforma en energía química almacenada en los compuestos formados sobre los electrodos.

B. *Componentes*

Los principales componentes de los SBEM son las cámaras que contienen los electrodos y electrolitos, el separador de las cámaras, y los electrodos.

1) Cámaras. Las cámaras pueden presentarse en geometría de placas planas, tubulares concéntricas, recipientes rectangulares, y otros de combinación de geometrías.

2) Separadores. Los separadores de las cámaras pueden o no estar presentes en las celdas. El separador tiene que cumplir dos funciones. La primera, mantener las soluciones del ánodo y del cátodo separadas unas de otras y evitar procesos de mezclado. Dicha separación permite un gradiente redox y prevenir reacciones secundarias. La segunda función está relacionada con la conductividad de iones, ya que estos tienen que ser trasferidos desde el ánodo hacia el compartimiento catódico por cada electrón que atraviesa el circuito. Los principales materiales empleados como separadores en sistemas electroquímicos microbianos, son membranas de electrólito polimérico. La principal desventaja de las membranas es su alto costo, debido a ello se han propuesto varios materiales alternativos, tales como textiles, membranas de ultrafiltración y separadores cerámicos.

Las membranas se colocan regularmente entre el ánodo y el cátodo, formando un ensamble ya sea con el ánodo, con el cátodo o con ambos. También se han reportado separadores co-laterales a ambos electrodos, esto con fines de separación de los productos de reacción. Y aunque su ubicación generalmente es paralela a los electrodos, también se han sugerido una posición transversal e inclinada a fin de remover partículas que podrían sedimentar.

3) Electrodos. Los electrodos se presentan en geometrías de placas planas, discos, rodillos, fieltro, tela o malla, cepillos, granulares y particulados. En la selección de la geometría de electrodos se busca tener la mayor área superficial.

Las posibilidades de modificar el diseño de un reactor electroquímico a través de los electrodos son amplias. Lo más común es aumentar el número de electrodos, se han reportado arreglos A-C-A, e inversos C-A-C (donde A es ánodo y C es cátodo), variaciones en el tamaño de partículas, así como la longitud y diámetro de electrodos tipo cepillo. La ubicación de estos electrodos también es generalmente paralela a las paredes del contenedor, pero pueden colocarse perpendiculares a éstas, en forma de rollos, o bien como partículas fluidizadas.

C. *Aplicaciones*

En el diseño de todo reactor el conocimiento previo de la materia entrante y el producto saliente esperado es de primordial importancia. Los productos esperados de los SBEM son amplios, las propuestas de aplicación para los SBEM se encuentran en explosión, muchos de los reportes sobre sus aplicaciones son aún pruebas de concepto. Debido a ello no se ha profundizado en la comprensión de las reacciones que se llevan a cabo y en la optimización de un reactor para cada una de las aplicaciones.

De las aplicaciones más conocidas hasta las más novedosas se pueden señalar:

- Remoción de materia orgánica en tratamiento de efluentes
- Producción de electricidad

- Sensores y detectores de compuestos orgánicos e inorgánicos
- Producción de hidrógeno
- Remoción y recuperación de nutrientes específicos (N, S, P)
- Recuperación de metales
- Desalinización de agua de mar
- Intensificación de producción de metano digestión anaerobia
- Captura de CO_2 y síntesis de compuestos orgánicos
- Co-producción de electricidad e hidrógeno

En virtud de la complejidad de los SBEM, los focos de investigación sobre ellos abarcan la microbiología y modificación genética de microorganismos, la ciencia de los materiales y electrocatálisis, la tecnología ambiental, particularmente el tratamiento de aguas residuales, y globalmente los procesos de transformación incluyendo los químicos, bioquímicos y electroquímicos para producción de compuestos de valor agregado, incluyendo los energéticos metano e hidrógeno.

III. Estrategias de diseño y escalamiento

A continuación se presentan diversas estrategias de diseño y escalamiento que han sido reportadas particularmente para SBEM.

A. Tamaño de celda

Una estrategia común es el aumento en el tamaño de la celda, sin embargo, el aumento en las dimensiones de los componentes de la celda no es proporcional al desempeño, incluso en ocasiones es inverso. Ejemplos de un detrimento en la productividad de la celda están reportados por varios autores [1,2].

B. Geometría, dimensiones, orientación y número de electrodos

A la fecha se ha asumido que la configuración tubular de electrodos permite optimizar la sección transversal del reactor, y el número de reactores tubulares supera a los de placas planas en los reportes de escalamiento.

Las consideraciones en el diseño de electrodos son la distancia interfacial, el área, la orientación, y el número de electrodos. Si se trata de cepillos o de partículas el diámetro ha sido un factor de diseño. La relación de parámetros, área de electrodo/volumen de celda, ha sido un punto común de estudios de optimización.

Una observación particular es que el aumento del área del cátodo parece tener mayor efecto positivo sobre el desempeño que el aumento del tamaño del ánodo [3]

El efecto de la posición de los electrodos en la resistencia interna de la celda puede ser dramáticamente afectada por la conductividad de las soluciones electrolíticas. Cuando se espera que placas paralelas provean la mínima resistencia, se ha encontrado que placas perpendiculares ofrecen un desempeño comparativamente superior debido al aumento de la conductividad de la solución en la que se encuentran inmersas [4].

Por otra parte, se ha encontrado que los electrodos granulares aunque aumentan el área de formación de biopelícula, también aumentan la resistencia interna de la celda por un contacto deficiente entre partículas.

C. Eliminar el uso de membrana

Existe gran controversia entre la instalación o ausencia de membrana de intercambio iónico en una celda electroquímica microbiana. Entre las desventajas del uso de membrana se encuentran el alto costo, alta resistencia específica, provocan gradientes de pH entre anolito y catolito, se deforman en pequeña y gran escala, además pueden favorecer el atrapamiento de gases sobre el electrodo de forma que la efectividad de la reacción electródica se ve disminuida.

En contraposición, las membranas de intercambio permiten un mayor control del proceso y la obtención de productos prácticamente puros. Esta condición se ve multiplicada favorablemente al evitar equipo y procesos de purificación de productos.

D. Arreglos de celdas

Los arreglos de celdas se presentan en conexiones eléctricas y en conexiones hidráulicas. Las conexiones eléctricas en serie resultan en el aumento de voltaje conservando la corriente en el mismo nivel, mientras que en las conexiones en paralelo ocurre la situación inversa. Aunque con base en la definición de potencia (corriente por voltaje) el desempeño de arreglos en serie debe ser similar al de arreglos en paralelo, se ha encontrado que la conexión en paralelo generalmente es más eficaz que la conexión en serie.

Los arreglos mixtos de conexiones eléctricas permiten maximizar las ventajas de cada tipo de conexión. En esta estrategia de arreglo de celdas las pérdidas de energía se encuentran principalmente en las interconexiones externas.

Por su parte, la conexión hidráulica en serie permite un pulimiento gradual de la calidad del agua que se alimenta a la primera celda, sin embargo en el diseño de las celdas en serie no se ha considerado que disminuye la entrada de nutrientes para celdas consecutivas, por lo que el desempeño difiere entre las mismas pues presentan las mismas dimensiones.

En la Tabla 1 se resumen algunas de las estrategias mencionadas y sus beneficios en el desempeño de las celdas.

Tabla 1

Estrategias de diseño y escalamiento de reactores bioelectroquímicos microbianos	
Estrategia	***Resultado***
Aumentar tamaño de celda	Aumentar productividad de la celda
Disminuir tamaño de celda	Aumento de densidad de corriente

Estrategias de diseño y escalamiento de reactores bioelectroquímicos microbianos	
Estrategia	***Resultado***
Materiales de baja resistencia: electrodos y separador	Reducción de resistencia interna de la celda
Electrodos de alta conductividad.	Reducción de resistencia interna de la celda
Alta actividad catalítica de materiales de electrodo	Aumento de velocidad de reacción
Electrodos 3D	Aumento de área de formación de biopelícula y de área de reacción
Eliminación de membrana	Reducción de resistencia interna
Ensamble membrana-electrodo	Reduce la deformación de la membrana dándole un soporte
Electrodos múltiples	Aumento de área para que ocurran las reacciones de interés
Reducir distancia entre electrodos	Reduce la resistencia interna de la celda.
Arreglo de celdas en serie	Aumento de voltaje de salida
Arreglo de celdas en paralelo	Aumento de corriente de salida
Arreglo de conexión mixta	Aumento de voltaje y corriente

IV. Oportunidades de mejora a través de la Ingeniería Electroquímica

La Ingeniería Electroquímica está relacionada con la concepción, diseño, generación de prototipos, caracterización de desempeño, modelado, control y optimización de reactores y procesos electroquímicos. Es una disciplina que requiere del conocimiento de muchas otras disciplinas relacionadas para alcanzar sus objetivos.

Los procesos electroquímicos industriales para productos orgánicos, o relacionados con reacciones bioquímicas son escasos. Por ello es de esperarse la carencia de experiencias a nivel industrial para reactores electroquímicos que incluyan microorganismos, así el campo de desarrollo de reactores bioelectroquímicos basados en microorganismos es vasto.

El desarrollo de reactores electroquímicos suele tener un enfoque de optimización de diseños conocidos, sin embargo cuando se trata de la producción de compuestos químicos especializados, o de aplicaciones ambientales, se encuentra poca información posiblemente debido al interés económico del proceso productivo y en el segundo caso, a la diversidad en la composición de aguas a tratar.

La ingeniería electroquímica en remediación ambiental ha demostrado ser eficaz en la remoción de metales, compuestos refractarios, compuestos tóxicos presentes en aguas residuales u otro tipo de contaminantes por electrocoagulación. En fase gaseosa, los contaminantes son primero absorbidos en fase líquida, y el líquido resultante recibe un tratamiento electroquímico posterior.

También existe un gran interés en la investigación sobre separadores, principalmente para potabilización de agua, desalinización, y tratamiento de aguas.

En la Tabla 2 se muestran las diferencias de clasificación de sistemas bioelectroquímicos microbianos y de reactores electroquímicos.

Tabla 2

Comparación de la clasificación de reactores	
Electroquímico	***Bioelectroquímico***
Modo de operación: Lote Continuo	Continuo Lote Lote alimentado
Conexión eléctrica: Polar Bipolar	Conexión en serie Conexión en paralelo Arreglos mixtos
Tipo de construcción: Electrodos 2D Electrodos 3D	Placas planas Tubulares Cepillos Telas Granular Empacado Fluidizado
Separación de compartimientos: Celdas divididas Celdas no divididas	Cámaras separadas Cámaras no separadas

Un primer paso en el diseño de los reactores electroquímicos y por ende en reactores bioelectroquímicos es considerar las reacciones que se llevan al cabo en cada uno de los electrodos. Generalmente, solo una de las reacciones es de mayor interés. Sin embargo, las tendencias de valorización de materiales de desecho sugieren considerar el valor agregado de los productos de reacción en ambos electrodos.

Las reacciones sobre los electrodos son heterogéneas por naturaleza, para volver más eficiente el proceso se requiere:

a) Transporte intensivo de las especies involucradas

b) Distribución homogénea de transferencia de masa

c) Distribución homogénea del potencial

d) Uso de materiales de electrodo con propiedades electrocatalíticas apropiadas

El modelado matemático ha mostrado ser una herramienta eficiente para el diseño de celdas electroquímicas. Este comprende el conocimiento previo de:

1) El modo de operación

2) El tipo de conexión eléctrica

3) Tipo de electrodos y materiales

4) Dimensiones, materiales y su construcción

La optimización del diseño de reactor se realiza a partir de las distribuciones de corriente primaria o secundaria, así como para resolver modelos complejos de transferencia paralela de masa y carga. El modelado matemático también es útil en la comprensión de los fenómenos que ocurren en la celda.

A escala macroscópica el potencial, y consecuentemente la densidad de corriente, se distribuyen espacialmente en la celda de acuerdo a efectos geométricos, la cinética interfacial, la distribución del transporte de masa y la disminución de concentración de reactivos en ciertas regiones de la celda.

Una de las metas en el diseño de reactores es minimizar el consumo de energía requerido, para ello se busca maximizar la eficiencia de corriente y minimizar el potencial de la celda.

En la Tabla 3 se listan algunas estrategias de diseño utilizadas en Ingeniería Electroquímica.

Tabla 3

Estrategias de la Ingeniería Electroquímica	
Estrategia	***Resultado***
Modificar composición de electrolito	Cambia la reacción a una que requiera menor diferencia de potencial de equilibrio
Usar materiales con mejores propiedades electrocatalíticas	Disminuye el sobrepotencial para remontar la energía de activación
Usar materiales con gran área superficial: electrodos porosos	Disminuye la densidad de corriente
Modificar composición de electrolito y condiciones de transporte de masa	Disminuye los sobrepotenciales de gradientes de concentración
Disminuir espacio entre los electrodos, aumentar conductividad de electrolito, uso de membranas con mejores propiedades conductoras.	Disminuye la caída óhmica lo que a su vez implica pérdida de la energía aplicada a la celda

Las celdas de combustible tipo PEM (proton exchange membrane) son el equivalente abiótico de las celdas de combustible microbianas. En las primeras se han alcanzado ciertos avances que pueden ser una guía para enfocar las mejoras en las celdas microbianas:

i) la modificación del soporte del electrodo para permitir el intercambio de iones

ii) la inserción de capas microporosas (MPL) formadas de partículas finas de carbón entre la capa de difusión de gas (GLD) regular y la capa de catalizador para evitar la inundación de la estructura de la celda

iii) el diseño de las propiedades de la superficie de las placas bipolares para la remoción del agua formada

Aunque existen ciertos avances en la mejora de la construcción de reactores electroquímicos, aún falta desarrollar mejores materiales para lograr una mayor velocidad de producción de energía por volumen o peso de la celda, una mayor durabilidad de los materiales y un menor uso de metales nobles en los electrodos [5].

V. Reactores bioelectroquimicos escala piloto

La arquitectura de los reactores bioelectroquímicos se asemeja a los reactores electroquímicos con ciertas diferencias debidas a la necesidad de remover contaminantes del agua residual que se alimenta a dichos reactores. La mayoría de los reactores bioelectroquímicos también son de placas planas y de tipo tubular.

En las configuraciones tubulares, se ha colocado en el tubo interior un ensamble ánodo-membrana y en el tubo exterior un cátodo. Análogamente, se ha colocado la cámara catódica colectora de gas en el interior rodeado por el ánodo [6].

Recientes reportes muestran el uso de las paredes del contenedor como el mismo electrodo (acero inoxidable) [7]. Sin embargo esto parece riesgoso debido al desgaste y corrosión del material.

El uso de materiales bi-funcionales se ejemplifica por la propuesta de membranas de fibras huecas conteniendo partículas de níquel. En este caso, la membrana actúa como separador y como cátodo. Para esta propuesta se encuentra que la preparación de la membrana es compleja y requiere operación con flujo a presión [8].

El empleo de partículas fluidizadas en reactores electroquímicos es bien conocida, por el contrario para reactores bioelectroquímicos microbianos en donde la biopelícula crece sobre las partículas se cuenta apenas con los primeros reportes. Estos muestran la factibilidad de operación con amplias oportunidades de mejora [9].

El volumen del reactor bioelectroquímico es de primordial importancia cuando la función es el tratamiento de aguas residuales. El volumen del reactor define el tiempo de residencia hidráulico y éste a su vez la calidad de agua de salida. En contraposición a las necesidades de escalamiento hacia arriba, se ha encontrado que las celdas bioelectroquímicas presentan un mejor desempeño en volúmenes pequeños [10]. Esta condición no ha sido justificada con herramientas de ingeniería electroquímica, no obstante sugiere utilizar como estrategia la intensificación de procesos.

Para la producción de hidrógeno, se ha reportado la operación de un reactor de 1000 L conformado por 24 módulos perpendiculares al flujo hidráulico [11]. Con un tiempo de residencia hidráulico de 24 h el gas producido fue principalmente metano, lo que significa que el proceso no estuvo controlado.

En una configuración similar pero de menor volumen (120 L), se lograron mejoras en el desempeño al colocar dos cámaras catódicas para la colección de gas hidrógeno en cada módulo, logrando reducir la producción de metano [12].

Algunos autores reportan la mejora en varios factores de diseño, reduciendo el espacio muerto, modificando el régimen de flujo, o la velocidad de carga orgánica [13]. Las cámaras anódicas y catódicas fueron separadas por una membrana de intercambio y a su vez fueron divididas en 3 compartimientos. La cámara anódica fue diseñada con un volumen de 30 L y posteriormente fue reducida a 16 L. El tiempo de residencia hidráulico establecido fue entre 15 h y 44 h. Al cambiar el uso de placas de acero por malla de acero, la resistencia del reactor disminuyó de forma drástica, pero no se reporta la productividad de gases.

VI. Requerimientos de desempeño

Se ha estimado que el costo de la membrana y del cátodo pueden representar hasta el 85% del costo del reactor bioelectroquímico. Para que la producción de hidrógeno represente una ganancia neta se han establecido algunos criterios de resistencia interna y de densidad de corriente para las celdas bioelectroquímicas microbianas. Algunos autores han indicado que se requiere una resistencia menor a 80 mΩ cm^{-2} con densidad de corriente mayor a 20 A m^{-2} [14]. Otros sugieren una resistencia de 50-200 Ω m^{-2} y densidad de corriente 5-10 A m^{-2} [15]. Mientras que en términos de consumo de energía, se señala que la densidad de corriente debe ser superior a 5 A m^{-2} y un consumo de energía menor a 0.9 kWh/kg DQO removido [16].

Adicionalmente al costo del reactor bioelectroquímico microbiano deberán considerarse las unidades periféricas, regularmente se refieren a ajuste de pH, adición de nutrientes, control de parámetros de operación, bombeo, captura de gases, entre otros.

En el estado actual, la producción de energía en una celda de combustible microbiana ha sido de 2 kW m^{-3}, de forma que si esta productividad puede ser mantenida durante el escalamiento , la tecnología de los SBEM podría competir con un bioproceso de producción de energía como la digestión anaerobia en donde se obtienen comúnmente 1 kW m^{-3} [3].

VII. Perspectivas

Es claro que el desarrollo de sistemas bioelectroquímicos microbianos requiere de varias áreas del conocimiento, sin embargo, para su escalamiento es fundamental contar con la experiencia de procesos conocidos en uso actual a gran escala. Se visualizan dos rutas para el proceso de diseño y escalamiento de estos nuevos sistemas: a partir de reactores biológicos de tratamiento de aguas o bien, a partir de reactores electroquímicos de aplicación industrial. En ambos casos se requiere la modificación ya sea para implementar componentes de celdas electroquímicas o de microorganismos como catalizadores, según sea el caso.

Cada uno de los componentes de esos tipos de reactores ofrece múltiples oportunidades de mejora, y parece que dar seguimiento a cada una de esas oportunidades depende de la conformación de grupos de expertos.

En la presente contribución no se pretende ofrecer una lista extensiva de las acciones estratégicas para el diseño y escalamiento de reactores bioelectroquímicos basados en microorganismos, no obstante se detectaron puntos para focalizar los esfuerzos tanto desde la perspectiva de Ingeniería Electroquímica como de Ingeniería de Bioprocesos:

- Determinar la integridad de los materiales que componen al reactor en operación a largo plazo, y si es necesario proponer estrategias para aumentar su durabilidad.
- Optimizar el proceso de producción de energía y remoción de contaminantes para que sea más eficiente. El compromiso entre el área disponible para crecimiento de biopelícula y el transporte de materia dentro del reactor es un factor crítico.
- Y finalmente reducir los costos tanto de los materiales de construcción como del consumo de energía durante el proceso.

Referencias

[1] Y. Ahn, B.E. Logan, "Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures", Bioresour. Technol. 101:469-475, 2010.

[2] A. Dewan, H. Beynal, Z. Lewandowski, "Scaling up microbial fuel cells", Environ. Sci. Technol. 42, 7643-7648, 2008.

[3] A. Janicek, Y. Fan, H. Liu, "Design of microbial fuel cells for practical application: a review and analysis of scale-up studies", Biofuels, 5(1), 79-92, 2014.

[4] R. Lacroix, S. DaSilva, M. Viaplana Gaig, A. Bergel, "Modelling potential/current distribution in bioelectrochemical systems shows how the optimal anode architecture depends on electrolyte conductivity", PhysChemChemPhys, 16(41), 2014.

[5] S. Bebelis, K. Bouzek, A. Cornell, M.G.S. Ferreira, G.H. Kelsall, F. Lapicque, C. Ponce de León, M.A. Rodrigo, F.C. Walsh, "Highlights during the development of electrochemical engineering", Chem. Eng. Res. Des. 91, 1998-2020, 2013.

[6] A. Escapa, R. Mateos, E.J. Martínez, J. Blanes, "Microbial electrolysis cells: An emerging technology for watewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond", Renew. Sustain. Energy Rev., 55, 942-956, 2016.

[7] T. Bo, X. Zhu, I. Zhang, Y. Tao, X. He, D. Li, et al. "A new upgrade biogas production process: coupling microbial electrolysis cell and anaerobic digestion in single-chamber, barrel-shape stainless steel reactor", Electrochem. Comm., 45, 67-70, 2014.

[8] K. Katuri, C. Verner, R. Jiménez Sandoval, W. Chen, B. Logan, Z. Lai, et al., « A novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor (AnEMBR) with conductive hollow-fiber membrane for treatment of low-organic strength solutions » Env. Sci. Technol., 48, 12833-12841, 2014.

[9] J. Liu, F. Zhang, W. He, W. Yang, Y. Feng, B.E. Logan, "A microbial fluidized electrode electrolysis cell (MFEEC) for enhanced hydrogen production", J. Power Sources, 20, 530-533, 2014.

[10] (10) I.A. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, "Miniature microbial fuel cells and stacks for urine utilization", Int. J. Hydrogen Energy, 38, 492-496, 2013.

[11] R.D. Cuisick, B. Bryan, D. Parker, M.D. Merrill, M. Mehanna, P.D. Kiely, et al., "Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater", Appl. Microbil. Biotechnol., 89, 2053-2063, 2011.

[12] E.S. Heidrich, J. Dolfing, K. Scott, S.R. Edwards, C. Jones, T. P. Curtis, "Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell", Appl. Microbil. Biotechnol., 97, 6979-6989, 2013.

[13] R. K. Brown, F. Harnisch, S. Wirth, H. Wahlandt, T. Dockhorn, N. Dichtl, et al. "Evaluating the effects of scaling up on the performance of bioelectrochemical systems using a technical scale microbial electrolysis cell", Bioresour. Technol., 163, 206-213, 2014.

[14] T.H.J.A. Sleutels, A. ter Heijne, C.J.N. Buisman, H.V.M. Hammelers, "Bioelectrochemical systems: an outlook for practical applications", ChemSusChem, 5, 1012-1019, 2010.

[15] R. A. Rozendal, H.V.M. Hammelers, R.J. Molenkamp, C.J.N. Buisman, "Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes", Water Res., 41, 1984-1994, 2007.

[16] A. Escapa, X. Gómez, B. Tartakovsky, A. Moran, "Estimating microbial electrolysis cell (MEC) investment costs in wastewater treatment plants: case study", Int. J. Hydrogen Energy, 37, 18641-18653, 2012.

Selección de una cepa microalgal para la obtención de biomasa y producción de biodiesel

J. L. Borja Aragón[a], J. A. Rodríguez de la Garza[a], L.J. Ríos González[b], Y. Garza García[c], M. M. Rodríguez Garza[d],*
Departamento de Biotecnología,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza S/N, Col. República, 25280
Saltillo, Coahuila, México.
*antonio.rodriguez@uadec.edu.mx

S. Y. Martínez Amador[e]
Departamento de Botánica,
Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada Antonio Narro 1923, Buenavista, 25315
Saltillo, Coahuila, México.

Resumen— El proceso completo para producir biodiesel a partir de microalgas, involucra la selección de especies, la optimización de condiciones de cultivo, entre otras variables que son necesarias para el crecimiento de cada cepa. Se llevó a cabo un estudio comparativo de tres cepas de microalgas, dos cepas de agua dulce (*Chlorella vulgaris, Spirulina máxima)* y una cepa de agua salada (*Tetraselmis suecica.*). El cultivo se realizó en condiciones mixotróficas para cada cepa. Se realizó un diseño factorial completo 3^2. Los factores a evaluar fueron el tiempo de exposición a la luz (luz fluorescente) con lámparas de 14 W (10, 12 y 14 h) y concentración de fuente de carbono (sorbitol; 1, 2 y 3 g/L). Los cultivos se mantuvieron en aireación constante a 1.5 LPM durante 14 días, a una temperatura de aproximadamente 28°C y a un pH inicial ajustado a 7. Los resultados mostraron que la cepa de *Chlorella vulgaris.*, produjo una mayor cantidad de biomasa seca de 0.753 mg/L al final del experimento, con una concentración de 3g/L y con un tiempo de exposición a la luz de 12 h.

Keywords—Chlorella vulgaris, Spirulina máxima, Tetraselmis suecica, biomasa.

I. Introducción

El calentamiento global demanda la necesidad del desarrollo de tecnologías sustentables y renovables, que permitan cubrir la demanda energética de las actividades antropogenicas [5], así como reducir al máximo el uso de combustibles fósiles apoyándose de combustibles renovables, no contaminantes y carbono neutrales [2]. Los biocombustibles son recursos energéticos procesados por el ser humano, pueden ser líquidos, sólidos y gaseosos, su finalidad es liberar la energía contenida en sus componentes químicos mediante una reacción de combustión. Existen varios tipos de biocombustibles, a los cuales se les clasifica de acuerdo al insumo o materia prima y a la tecnología empleada para producirlos. Recientemente estos se pueden generar a partir de materias producidas por seres vivos, a las cuales se les denomina "biomasa". Entre los biocombustibles, se encuentra el biodiesel, el cual es un biocombustible renovable derivado de aceites, grasas de origen vegetal y/o animal o como se han desarrollado recientemente, a partir de biomasa microalgal. La obtención de combustibles de fuentes no fósiles, se conoce desde mediados del siglo XIX, gracias a los trabajos de Rudolf Diesel, inventor del motor quien utilizó el aceite de maíz como combustible durante una demostración de la adaptabilidad de dicho motor [6]. El proceso completo para producir biodiesel a partir de microalgas, involucra la selección de especies, las condiciones óptimas de cultivo y su forma de control, el método para cosechar la biomasa, la extracción de lípidos y la transesterificación [4]. Las microalgas son microorganismos fotosintéticos unicelulares microscópicos (2-200µm), eucariotas y procariotas (cianobacterias), que están presentes en la mayoría de los ecosistemas del planeta [7], por lo cual pueden vivir en una gran variedad de condiciones ambientales. Cuentan con una estructura simple y rápido crecimiento lo que deriva en una mayor producción de biomasa algal. Estas se pueden agrupar en cuatro grandes grupos: cianobacterias, algas verde-azules, algas verdes y algas doradas, y pueden ser cultivadas en solución salina, agua dulce y aguas residuales [8]. Son capaces de acumular una gran cantidad de lípidos, sin embargo, esto depende de la especie de microalga y de parámetros ambientales tales como la intensidad y el tipo de luz, la composición del medio de cultivo, temperatura, pH y la asociación con otros microorganismos [3], se pueden cultivar de manera fotoautótrofa, fotoheterótrofas, heterotrofía o en condiciones de mixotrofía en fotobiorreactores, los cuales se pueden clasificar en sistemas abiertos en los cuales el cultivo está en contacto con la atmosfera, por lo tanto son susceptibles a la invasión por otros microorganismos, y en sistemas cerrados, que se encuentran en total aislamiento con el medio ambiente exterior con la finalidad de tener un mayor control de las condiciones de cultivo. Las microalgas juegan un papel muy importante en la producción de energías renovables, ya

que tienen varias funciones, entre las que destacan, la fijación de los gases de escape, depuración de aguas residuales, menor área de producción, comparada con la producción de biocombustibles que involucran materias primas que se destinan a la industria alimentaria.

En la actualidad muchas de las especies de microalgas son cultivadas con fines comerciales o con algún potencial económico, algunas de ellas pertenecen principalmente a dos clases: las Cyanofitas (cianobacterias) y las Chlorofitas, comúnmente llamadas "algas verde-azules" o "algas verdes", respectivamente [9]. Las aplicaciones biotecnológicas de éstas se deben a su gran diversidad metabólica, la cual está íntimamente relacionada con su modo de nutrición (trofía) el cual es diverso y complejo por haber un gradiente y un empalme entre las distintas formas de nutrición. Así, la nutrición determina las rutas metabólicas que son empleadas en el anabolismo y catabolismo [10]. Para lograr una producción exitosa de biodiesel empleando microalgas como sistemas biológicos, el primer punto crítico es buscar e identificar cepas híper productoras de lípidos [11] además de que son consideradas como excelentes candidatos para la producción de biocombustibles debido a su alta eficiencia fotosintética [1]. En promedio, las microalgas doblan su biomasa en 24 horas. Sin embargo, en fase exponencial algunas algas pueden incrementar al doble su biomasa en tiempos tan cortos como 3.5h [12]. Para ello, las principales variables a manejar para tener un óptimo bioproceso, son temperatura, pH, nutrientes, agitación y la disponibilidad de la luz.

El objetivo de este proyecto es optimizar el proceso de producción de biomasa algal, el cual consiste en encontrar la cantidad de fuente de carbono y la iluminación optimas que maximicen la productividad de la biomasa de la cepa seleccionada.

II. Metodología

A. *Microorganismo usado*

Se emplearon tres cepas microalgales: *Clorella. vulgaris*, la cual fue proporcionada por el Departamento de Biotecnología de Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Coahuila; *Spirulina maxima.* y *Tetraselmis suecica.* fueron proporcionadas por la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro.

B. *Condiciones experimentales*

Se emplearon reactores de vidrio de 1L, con tapa roscas con tres puertos. La composición del medio de cultivo para *Chlorella vulgaris, Spirulina máxima y Tetraselmis suecica* se encuentran descritos *en la* Tabla 1, Tabla 2 y Tabla 3 respectivamente.

Para cada caso se elaboró una solución stock con los componentes descritos en la tabla antes mencionada. Posteriormente se añadió la fuente de carbono a 1, 2 y 3 g/L y se ajustó el pH a 7. Los medios fueron posteriormente esterilizados en una autoclave a 120° C por 15 minutos.

Para el caso de *Tetraselmis suecica* se empleó para la preparación del medio agua de mar sintética descrita en NMX-AA-112-1995.

Tabla 1. Composición del medio de cultivo para *Chlorella vulgaris.*

Algae Media	
Componente	Concentración g/L
$NaNO_3$	1
K_2HPO_4	0.25
$MgSO_47H_20$	0.513
NH_4Cl	0.05
$CaCl_2$	0.058
$FeCl_2$	0.003
Tiamina-HCl	0.100
Biotina	0.0005
Vitamina B12	0.0005
Solución stock de elementos traza	* 1 ml (volumen agregado)

Tabla 2. Composición del medio de cultivo para *Spirulina maxima.*

Zarrouk	
Componente	Concentration g/L
$NaHCO_3$	16.8
K_2HPO_4	0.5
$NaNO_3$	2.5
NaCl	1.0
$MgSO_47H_2O$	0.2
$FeSO_47H_20$	0.01
K_2SO_4	1.0
CaCl2	0.04
EDTA	0.08
Tiamina-HCl	0.100
Biotina	0.0005
Vitamina B12	0.0005

Solución stock de elementos traza	* 1 ml (volumen agregado)

Tabla 3. Composición del medio de cultivo para el cultivo de *Tetraselmis suecica.*

F/2	
Componente	Concentración g/L
$NaNO_3$	0.075
NaH_2PO_4	0.005
$NaSiO_39H_20$	0.030
Tiamina-HCl	0.100
Biotina	0.0005
Vitamina B12	0.0005
Solución stock de elementos traza	* 1 ml (volumen agregado)

Tabla 4. Composición de la solución stock de elementos traza.

Solución de elementos traza	
Componente	Concentración g/L
NaEDTA	4.36
$FeCl_3$ $6H_2O_4$	3.15
$MnCl_24H_20$	0.180
$CuSO_45H_2O$	0.010
$ZnSO_47H_2O$	0.022
$CoCl_2$ $6H_2O$	0.010
$NaMoO_42H_2O$	0.006

Los reactores fueron inoculados al 1% con biomasa fresca para cada caso, posteriormente estos fueron colocados en una cámara de cultivo con tres compartimentos, los cuales estaban iluminados con tres focos fluorescentes de 14 W cada uno con diferentes horas de exposición a la luz, las cuales fueron controladas con un timer digital programado previamente a 10, 12 y 14 h de luz, para la agitación de los cultivos se suministro aire comprimido con un compresor de 1.5 HP el cual era filtrado (por medio de dos filtros) con la finalidad de evitar contaminación de las cepas estudiadas.

Todos los medios descritos en las tablas 1, 2 y 3 se fue añadido una solución stock de elementos traza y vitaminas descritos en la Tabla 4 [13].

Se realizó un muestreo diario, en el cual se determinó la densidad óptica con un espectrofotómetro HACH DR 3900 a 600nm, el pH en un potenciómetro marca Thermo Scientific modelo Orion Star A215 y la temperatura. Todos los cultivos se mantuvieron durante 14 dias bajo las mismas condiciones.

C. Extracción de la biomasa

Se llevo a cabo a 5000 R.P.M durante 5 minutos, en una centrifuga Thermo Scientific Megafuge 16 R, posteriormente se retiro el sobrenadante y el pelet de biomasa se coloco en un capuchón de aluminio para eliminar la humedad dentro de una estufa a 60° C, hasta obtener dos pesos iguales.

D. Análisis estadístico

Se realizó un diseño factorial 3^2 con tres replicas para cada tratamiento (9 tratamientos). Los datos fueron analizados con en el software MINITAB 17.

III RESULTADOS

Se evaluó cantidad de biomasa de cada una de las microalgas y cada uno de los tratamientos que se realizaron por triplicado, en los cuales se encontró que la cepa de *Chlorella vulgaris.* logró un mayor rendimiento en cuanto a producción de biomasa, obteniendo un valor máximo de biomasa de 0.783 mg/L a 3g/L de fuente de carbono y 12 horas de exposición de luz. Para el caso de la cepa microlagal *Tetraselmis* suecica el valor máximo obtenido fue de 0.261 mg/L a 1g/L de sorbitol y 10 horas de exposición a la luz; para *Spirulina maxima* se observó un crecimiento únicamente únicamente después de los 15 días a condiciones 1g/L de sorbitol, bajo una iluminación de 10:14h (luz/obscuridad) obteniéndose de estos reactores un promedio de 0.376 g/L de biomasa seca al final del experimento.

Para el caso de *Chlorella vulgaris* el pH durante las primeras 72 horas descendió hasta un rango 3.4-4.8, después de las 72 horas el pH se incrementó a valores de entre 8 y 9. Para el caso de *Tetraselmis suecica* el pH descendio hasta un rango de 4.33-5.04, después de las pirmeras 72 horas el pH se incrementó a valores de 7-7.5. Los valores de pH para *Spirulina maxima* el pH no mostró mucha variación, durante las primeras 72 horas descendió a 6.5, despues de la 72 horas se incrementó hasta 8. La temperaturapaa todos los caso se mantuvo en 28±2°C.

En la figura 1 se muestra la biomasa obtenida para cada tratamiento en el caso de la cepa de Chlorella vulgaris, observandose que la mayor producción de biomasa se obtuvo para el caso de 3g/L de sorbitol con un fotoperido de iluminación de 12:12 (luz/obscuridad).

En la figura 2 se pueden observar la producción de biomasa para el caso de la cepa de *Tertraselmis suecica* para cada tratamiento. La producción máxima de biomasa se obtuvo para el caso de 1g/L de sorbitol con un fotoperiodo de iluminación de 10:14 (luz/obscuridad).

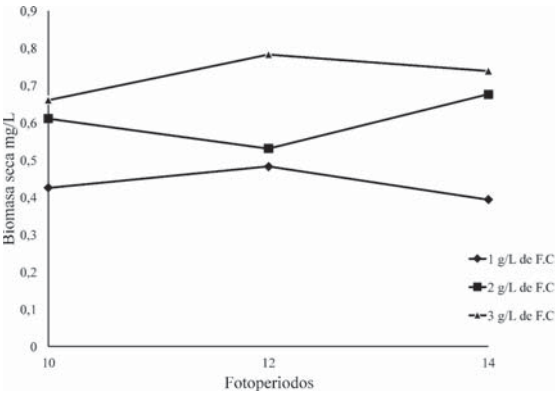


Fig. 1. Biomasa obtenida para cada tratamiento evaluado para *Chlorella vulgaris*.

Para el caso de *Spirulina máxima* la producción de biomasa fue mayor en el tratamiento de 1 g/L a 10 horas exposición de luz, obteniéndose 0.150 mg/L en los primeros 14 días, sin embargo, se obtuvo una producción máxima de biomasa a los 21 día 0.376 mg/L

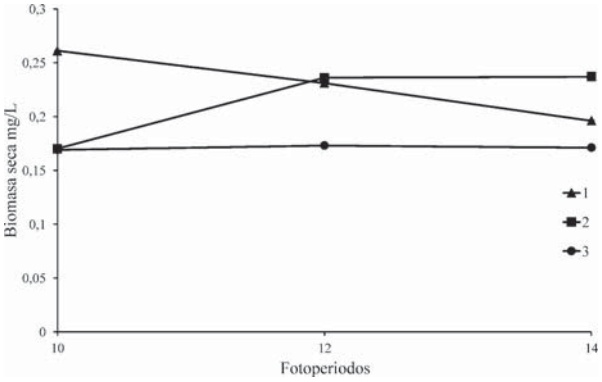


Figura 2. Biomasa obtenida para cada tratamiento evaluado para *Tetraselmis suecica*.

IV CONCLUSIONES

Se encontró que, en base al análisis estadístico realizado, la cepa de *Chlorella vulgaris* fue la cepa más apta para la producción de biomasa, se observo que, a mayor concentración de fuente de carbono, mayor fue la cantidad de biomasa producida para la *Chlorella vulgaris,* mientras que para *Tetraselmis suecia.* se observó que tuvo mayor rendimiento a la menor concentración evaluada.

V AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la SENER así como también al CONACYT por su apoyo a travez de la beca a la I.Q. Jessica Lourdes Borja Aragón para la realización de este proyecto.

VI REFERENCIAS

1. Ananyev, G., Carrieri, D. y Dismukes, G.C.,Optimization of metabolic capacity and flux through enviromental cues to maximize hydrogen production by the cyandobacterium "Arthrospira (Spirulina) maxima". *Appl. Environ. Microbiol*., Vol. 74(19), p. 6102-6113. (2008)

2. Balat, M. y Balat, H. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy*, Vol. 87(6), p. 1815-1835. (2010)

3. Beer L.L., Engineering algae foy biohydrogen and biofuel production, *Energy Biotechn*, Vol. 20(3), p. 264-271. (2009)

4. Gomez L., V. P. ,Cantoral U.E. A. Métodos de extracción de lípidos de microalgas. p. 1-3. (2015).

5. Olguín E. J., Loera Q M. M. Las microalgas oleaginosas como fuente de biodiesel: retos y oportunidades. *Latinoam Biotecnol* amb algal, Vol. 1, p. 91-116. (2010).

6. Monthieu, C. Estudio técnico económico de la extracción de los lípidos de las microalgas para la producción de biodiesel, Madrid, Universidad Pontifica Comillas. (2010)

7. Mata M.T., Martinis A.A., Caetano N.S. **2010**. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and sustainable energy review*, 14, p. 217-232.

8. Ananyev, G., Carrieri, D. y Dismukes, G.C. (2008),Optimization of metabolic capacity and flux through enviromental cues to maximize hydrogen production by the cyanobacterium "Arthrospira (Spirulina) maxima". Appl. *Environ. Microbiol*., Vol. 74(19), p. 6102-6113.

9. Richmond A. Microalgae of economic potential. Ed. Handbook of microalgal mass culture. Boca Raton (FL): CRC Press. p. 199-243(1986)

10. Kaplan-D., Richmond-A.E., Dubinsky-Z., Aaronson-S. Algal nutrition. In: Richmond, A. (Ed.), Handbook for Microalgal Mass Culture. Boca Ratón, CRC Press, FL., USA, p. 147-198(1986)

11. Mutanda, T. Bioprospecting for hyper-lipid producing microalgal satrains for sustainable biofuel production., Bioresource Techn, Vol. 102 (1), p. 57-70 (2010)

12. Brenan, M., Owende, P.,. Biofuels from microalgae, Areview of technologies for production, processing, and extraction of biofuels and co-products. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14,p. 557-577(2010)

13. CRIP. Centro de investigación regional pesquera. Protocolo de Microalgas, Manzanillo, Colima, México 25pp.

Biodegradación de hidrocarburos mediante una celda de combustible microbiana

D. Rodriguez Hernandez, J. A. Rodríguez de la Garza[a], L.J. Ríos González[b], Y. Garza García[c], M. M. Rodríguez Garza[d],*

Departamento de Biotecnología,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza S/N, Col. República
25280 Saltillo, Coahuila, México
*antonio.rodriguez@uadec.edu.mx

S. Y. Martínez Amador
Departamento de Botánica,
Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Calzada Antonio Narro 1923, Buenavista, 25315
25280 Saltillo, Coahuila, México.

Resumen

El Benceno, Tolueno y la mezcla de Xilenos (orto, para y meta xileno), son algunos de los compuestos orgánicos volátiles presentes en aguas contaminadas con derivados de los hidrocarburos, en este estudio se analizó la biodegradación de estos compuestos a una concentración de 1000 PPM utilizando un consorcio microbiano adherido como biopelícula a una tela de carbono. La biodegradación de los compuestos (benceno, tolueno y xileno) fue evaluada en un reactor batch y en un sistema bioelectroquímico (Celda de combustible microbiana). Los resultados mostraron que el sistema bioelectroquímico presentó un mejor desempeño durante el proceso de biodegradación, obteniendo un porcentaje de más del 95%, en un periodo de 120 horas.

Keywords—Biodegradación, celda de combustible microbiana, hidrocarburos.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las principales causas de la contaminación generada por hidrocarburos el mal manejo de las sustancias y residuos peligrosos derivados del petróleo, así como la extracción del mismo, lo cual genera contaminación que afecta Aguas, Suelo y Aire. En el caso del suelo, los hidrocarburos impiden el intercambio gaseoso con la atmósfera, iniciando una serie de procesos físico-químicos simultáneos, como evaporación y penetración, que dependiendo de las condiciones pueden ser procesos más o menos lentos lo que ocasiona una mayor toxicidad. En el agua, al llegar a esta, la mancha generada por los hidrocarburos vertidos flota por diferencia de densidades impidiendo la entrada de luz y el intercambio gaseoso, dando comienzo a la solubilización de compuestos hidrosolubles y a la afección de diferentes poblaciones. Entre las causas de la contaminación más comunes tanto en suelos como en aguas subterráneas se encuentran los compuestos aromáticos, ejemplos de estos son el Benceno, Tolueno y Xileno, los cuales tienen particular relevancia debido a su alta concentración en las gasolinas y a su alta toxicidad. La Bioremediación ha sido aceptada como una alternativa económicamente viable, y un importante método para el tratamiento de agua y suelos en sitios contaminados con hidrocarburos. El principio más importante de la bioremediación es que los microorganismos pueden ser utilizados para destruir las sustancias contaminantes o transformarlas en sustancias menos peligrosas o contaminantes para el medio ambiente y la salud humana. Actualmente la degradación de compuestos aromáticos se ha estudiado ampliamente con hongos tales como Scedosphorum apiospermum [1] o Phanerochaete chrysosporum [2], o incluso consorcios microbianos y uno de los métodos que ha generado interés en décadas recientes para la bioremediación de hidrocarburos contaminantes son los sistemas bioelectroquímicos. Los sistemas bioelectroquímicos son nuevas tecnologías basadas en la capacidad de ciertos microorganismos para catalizar una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo [3]. Los sistemas bioelectroquímicos representativos incluyen celdas de combustibles microbianas (MFC), celdas de electrólisis microbianas (MEC), y celdas microbianas de desalinización (MDC) [4]. De las cuáles las celdas de combustible microbianas son las que se han demostrado un mejor potencial por lo que muchas investigaciones se han centrado en estas.

El objetivo del presente estudio fue comparar la biodegradación de benceno, tolueno y xileno en dos sistemas biológicos (un sistema bioelectroquímico vs sistema convencional). Para ambos casos se empleó una biopelícula microbiana desarrollada sobre tela de carbono. Los resultados mostraron una mayor eficiencia de remoción de los compuestos por el sistema bioelectroquímico.

II. METODOLOGÍA

A. Formación de la biopelícula

Para la formación de la biopelícula, se cortaron trozos de tela de carbono de 100 cm2 y se adhirieron al cilindro central de un reactor anular de biopelícula modelo 1320 de la marca BioSurface Technologies. Se tomó una muestra de 300 ml de lodo anaerobio de una planta tratadora de aguas residuales y se le agregaron 800 ml de medio mineral para lodo anaerobio cuya composición se muestra en la tabla 1 y se dejó funcionando por 60 días hasta que se formara y madurara la biopelícula, para posteriormente cambiar el medio, por medio mineral para lodo anaerobio adicionado con 250 PPM de cada

uno de los hidrocarburos (Benceno, Tolueno y Xileno) iniciando la aclimatación a los hidrocarburos y dejando nuevamente por 60 días hasta que quedaran listos para su utilización.”.

B. Realización de las pruebas

La tela de carbono con la biopelícula fue utilizada en ambas pruebas realizadas: en un rector batch y en un sistema bioelectroquímico. Para las pruebas del reactor tipo Batch, el sistema utilizado fue un reactor de 1 litro con taparrosca de 3 puertos al cuál se le agregaron 0.95 L de medio mineral adicionado con 1000PPM de cada compuesto (BTX) y se colocaron las telas con la biopelícula. El sistema bioelectroquímico utilizado fue una celda de combustible microbiana de ánodo sumergido con un volumen de 11.5 L en el cátodo y 0.95 L en el ánodo separados por una membrana de Nafión 117. En el cátodo se utilizaron microalgas como aceptor de electrones alimentadas con el agua residual sintética propuesta por la norma alemana DIN 38412 [5], mientras que en ánodo se utilizaron 4 capas de tela de carbono con la biopelícula alimentada con medio mineral para lodo anaerobio adicionado con 1000 PPM de cada uno de los hidrocarburos a estudiar (BTX).

Tabla 1. Composición del Medio mineral para lodo anaerobio utilizado.

C. Extracción y cuantificacón de los hidrocarburos

Para el análisis de resultados se tomó una muestra de 3 ml a la cual se le agregaron 1.5 ml de hexano para realizar una micro extracción, posteriormente se tomó una muestra de 2 µl de la extracción y para su análisis se utilizó un cromatógrafo de gases GC-FID marca Varian Star Modelo 3600 CX.

D. Medición de potencial electrico generado

El voltaje fue medido con un equipo de adquisición de dato marca HOBO data logger.

III. Resultados

Medio mineral para lodo anaerobio utilizado	
Componente	Cantidad g/L
K2HPO4	4.3
(NH4)2SO4	2
MgCl2·H2O	0.16
FeSO4·7H2O	0.0006
CaCl2	0.026
MnCl2·4H2O	0.001
Na2SO4	2
Glucosa	2

En la figura 1 se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas: el reactor batch (sistema biológico convencional) y la celda de combustible microbiana (MFC) o sistema bioelectroquímico en la biodegradación de los compuestos (BTX) en promedio. Estos se degradaron de manera similar alcanzando el 95% de biodegradación en ambos sistemas, alcznzando este punto en 120 Horas en el sistema bioelecrroquímico (MFC) mientras que para el sistema convencional esto se logró en un aproximado de 170 horas, demostrando con esto una mayor capacidad de remoción de hidrocarburos en el sistema bioelectoquímico (MFC).

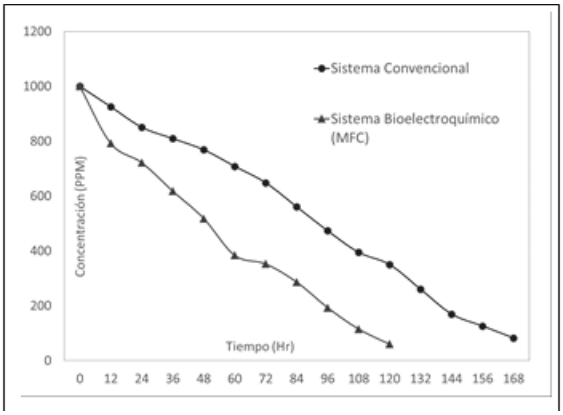


Figura 1. Cinética de biodegradación de hidrocarburos mediante dos sistemas biológicos (convencional vs sistema bioelectroquímico)

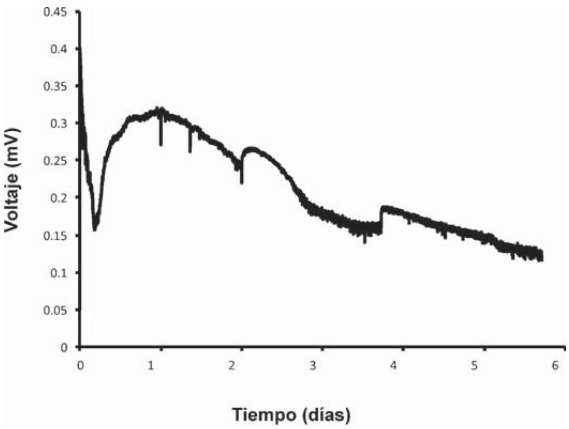


Figura 2. Generación de voltaje en sistema bioelectroquímico durante proceso de biodegradación de hidrocarburos.

IV. Conclusiones

El consorcio microbiano fue capaz de degradar de manera eficiente altas concentraciones de compuestos aromáticos en ambos casos, teniendo una tasa de degradación superior al 95%, pero utilizando la celda de combustible microbiana se realizó un 30% más rápido, comprobando así la mayor eficiencia de éstos sistemas en comparación con los sistemas convencionales de biodegradación con consorcios microbianos.

V. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la SENER así como también al CONACYT por su apoyo a través de la beca al I.Q. Daniel Rodriguez Hernández para la realización de este proyecto.

VI. Referencias

[1] García-Peña, I., Hernández, S., Acevedo, M., & Revah, S. BIODEGRADACIÓN DE BTEX CON Scedosporium apiospermum.

[2] Yadav, J. S., & Reddy, C. A. (1993). Degradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) by the lignin-degrading basidiomycete Phanerochaete chrysosporium. Applied and environmental microbiology, 59(3), 756-762.

[3] Pant Deepak, Singh Anoop, Van Bogaert Gilbert, Alvarez Gallego Yolanda, Diels Ludo, Vanbroekhoven Karolien (2010) An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: Relevance and key aspects. P.p. 1305-1306

[4] Fei Zhang, Jian Li, Zhen He, (2014) A new method for nutrients removal and recovery from wastewater using a bioelectrochemical system. P.p. 630-631.

[5] DIN - Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN 38412). Laborkläranlage OECD-Confirmatory-Test. Alemania. Institut für Biologische Verfahrenstechnik. Alemania.

Separación de hidrógeno a partir de una mezcla binaria usando una membrana de Pd-Ag

Mara X. Cordero-García, Sergio A. Gómez-Torres, Elizabeth M. Salinas Rodríguez, Ma. Eugenia Hernández-Terán*
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*sabe@xanum.uam.mx

***Resumen*— En este trabajo se estudió experimentalmente la separación de H_2 a partir de una mezcla binaria (H_2 y CO_2), a la misma razón que en los productos de la reacción de desplazamiento de gas-agua, mediante una membrana metálica Pd-Ag, la cual es altamente selectiva al H_2. Los resultados indican que la permeación de H_2 depende del flujo y de la concentración de la mezcla en la alimentación, así como de la temperatura de operación de la membrana y de la presión. La mayor permeación de H_2 puro se logró a temperatura mayor que 200°C, razón de flujo H_2/CO_2 de 0.11 y presión de 48.26 kPa.**

Palabras Clave*— *membranas de Pd-Ag, spillover, permeación, Hidrógeno.

I. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 150 años, la tendencia en el uso de energía ha sido reducir el consumo de carbono y aumentar el uso del H_2 ,debido a la necesidad que se tiene actualmente por reducir el nivel de contaminantes presentes en la atmosfera, y ante las preocupaciones sobre el agotamiento de combustibles para la obtención de energía. Por esta razón hace más de 50 años se explora la producción de H_2 como una fuente potencial de energía limpia ya que los productos de su combustión no son contaminantes [1]. Actualmente la mayoría de la producción de H_2 proviene del reformado del amoniaco, del metano, del refinado de petróleo a través de la reacción catalítica del vapor con hidrocarburos o coque o de la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS, por sus siglas en inglés). El proceso de obtención de H_2 puro requiere la separación del gas del efluente de la reacción; por esta razón la separación de H_2 usando membranas es una alternativa a los métodos utilizados actualmente a nivel industrial.

La separación de H_2 mediante membranas metálicas es una tecnología en progreso desde principios de 1960 [2-4] especialmente utilizando membranas de Pd, o de aleaciones de Pd [2-5] por su selectividad al H_2. La permeabilidad del H_2 en el Pd se incrementa con la temperatura debido a que la energía de activación endotérmica por difusión domina a la absorción exotérmica del H_2 en Pd [6-7].

Sin embargo, la vida útil de las membranas de Pd es baja ya que durante los ciclos de absorción y desorción de H_2, experimentan una transición de fase α→β cuando se opera por debajo de la temperatura crítica (568K). La estructura del Pd sufre expansiones y contracciones debido a transformaciones de fase a hidruro de Pd lo cual conduce a la formación de grietas que vuelve frágil a la membrana metálica [3-6]. Con el fin de evitar este cambio en la estructura y reducir la temperatura crítica, varios autores sugieren aleaciones de Pd con Ag, Au, Cu, Ni o Fe, para aumentar la resistencia a la formación de hidruro de Pd e incrementar el tiempo de vida de la membrana [5,11].

La difusión de H_2 en las aleaciones de Pd-Ag es de gran interés por su importancia fundamental debido a que es un proceso de difusión intersticial que ocurre en metales de transición [11,13]. En el mecanismo aceptado de permeación de hidrógeno a través de una membrana metálica, se produce a través del mecanismo de solución/difusión, que sigue seis pasos de reacción, [2,5]

1. Transporte de H_2 a la interface gas/metal
2. Adsorción disociativa de hidrógeno en la superficie de la membrana
3. Disolución de Hidrógeno atómico (H) en la superficie metálica de Pd-Ag
4. Difusión de H a través de la membrana
5. Recombinación de H para formar H_2 en la interface metal/gas
6. Desorción H_2.

$$H_{2\,gas} \leftrightarrow 2H_{superficie} \quad (1)$$

Debido a lo anterior, en este trabajo se presenta un estudio experimental sobre la obtención de H_2 puro a partir de una mezcla binaria de H_2 y CO_2, a condiciones similares del efluente de la reacción WGS, mediante una membrana metálica Pd-Ag. Se demuestra que la permeación de H_2 depende de las condiciones operación (flujo, concentración de la mezcla y temperatura y presión). La mayor difusividad del H_2 en la membrana es del orden de $1x10^{-9}$ m^2/s, que se encuentra en el rango de difusión superficial. Se encontró una mayor permeación acondiciones de operación con una temperatura mayor que 200°C y a razón inicial de flujo (RIF) H_2/CO_2 de 0.11 y a bajas presiones.

II. METODOLOGÍA

Se diseñó un sistema de permeación en donde la mezcla gaseosa se alimentó al reactor mediante un controlador de flujo másico (AALBORG) con el cual se variaba la relación de flujo inicial (RIF) similares al efluente de la reacción WGS en conjunto con una membrana de Pd-Ag de 1/8" de pared revestida con Pd-Cu (REB Research & Consulting) para la separación de H_2. El flujo de salida de la membrana se analizó en línea por cromatografía de gases (AGILENT 6890 N, con detectores de conductividad térmica y de ionización de flama acoplados a una columna capilar, Carboxen 1006). La temperatura del horno se mantuvo a 35°C y los tiempos de retención característicos de H_2 y CO_2 fueron de 3.1 min y 7.3 min respectivamente.

Se estudiaron los coeficientes de transporte en membranas como la Difusión superficial (D) y la Permeancia (P) del H_2 en la aleación Pd-Ag. El diagrama del proceso se muestra en la Figura 1.

Para determinar las condiciones óptimas de separación con la membrana de Pd-Ag se variaron el flujo de entrada F_{T0}, la razón inicial de flujo H2/CO2 (RIF), la temperatura T y presión PT del sistema reactor-separador (Tabla 1).



Fig. 2. Membrana de Pd-Ag de 1/8" (REB Research & Consulting)

Tabla 1. Condiciones de operación para determinar el funcionamiento óptimo de la membrana Pd-Ag.

T (°C)	P_T (kPa)	RIF (H_2/CO_2)	t (min)	F_{T0} (cm^3/min)
100-300	41.2-110.1	0.11-2	10-180	5-45

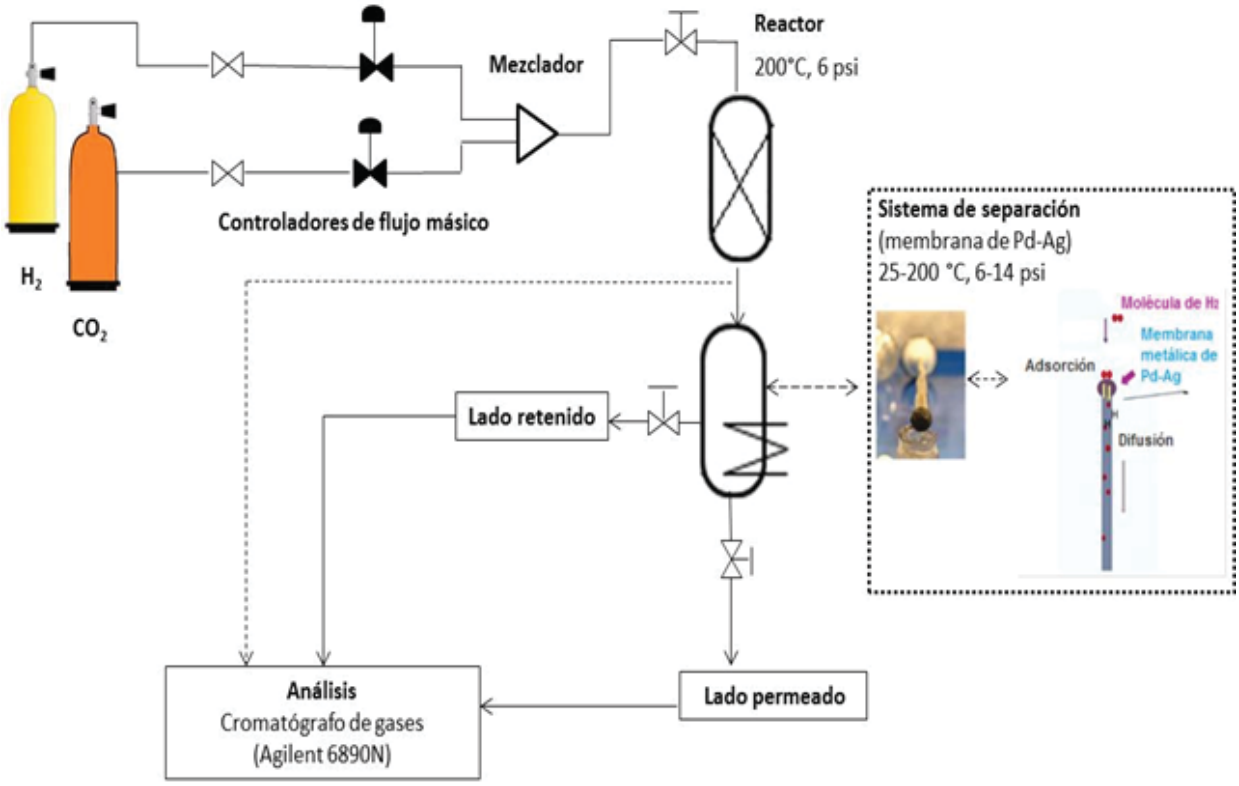


Fig. 1. Esquema del sistema experimental para la producción y separación de H_2

III. Resultados

Para el estudio de la permeación de H_2, en este trabajo se introduce la definición de flujo normalizado F_N:

$$F_N = Flujo\ Permeado/\ Flujo\ Inicial$$

Para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de la membrana se estudió la permeación con mezclas de H_2 y CO_2. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos a diferentes temperaturas a una RIF H_2/CO_2 de 1.5 y una presión de 82.73 kPa. A 150 y 200°C, se alcanza el estado estacionario a un F_N H_2 = 0.33±0.17 desde 25 min de operación, mientras que a 100°C se logra un $F_N H_2$ = 0.21±0.12 a 40 min. Esto indica que a estas condiciones el flujo permeado se incrementa con la temperatura.

Para determinar el efecto de RIF en la permeación, se realizaron experimentos a 200°C variando RIF de 0.11-1.5. Los resultados se presentan en las Figuras 3 y 4. La Figura 4 indica claramente que, a menor RIF, mayor flujo normalizado de H2 (F_N H_2). Este es 39% menor a RIF = 1.5 que a 0.11.Esto se debe a que la mezcla de gases contiene una concentración menor de H_2 con respecto a la del CO_2, permea más este gas, que cuando se tiene una mezcla con mayor porcentaje. De estas observaciones se concluye que a 200°C, el RIF óptimo es 0.11; esto puede comprobarse en la Figura 3, en la que se grafica el comportamiento de la permeación de H_2 para 150 y 200°C a diferentes RIF. Puede observarse que todos los datos se correlacionan a una curva cuadrática con (R^2 = 0.995).

Tabla 2. Valores obtenidos para la Difusividad del H_2

Temperatura (°C)	Difusividad (m^2/s) x10^{-10}
107°C	2.29
155°C	8.33
200°C	34.7

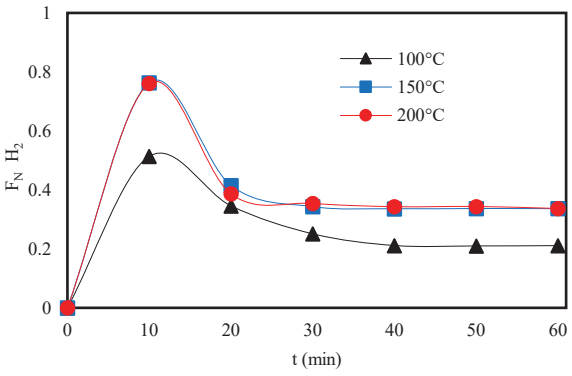


Fig. 2. F_N de H_2 y CO_2 a RIF = 1.5, P_T = 82.73 kPa a diferentes temperaturas (200ºC ●, 150ºC ■, 100ºC ▲).

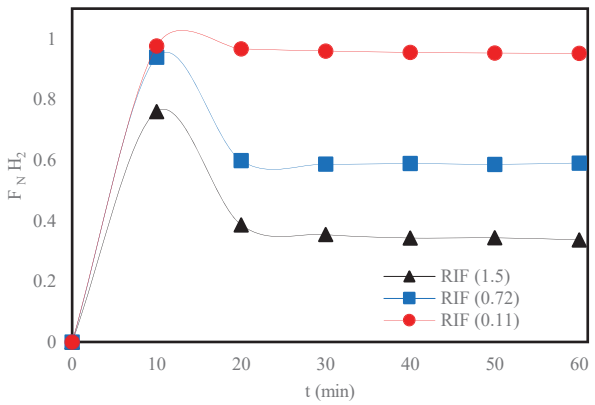


Fig. 3. F_N de H_2 a diferentes RIF (0.11 ●, 0.72 ■, 1.5 ▲) a 200ºC.

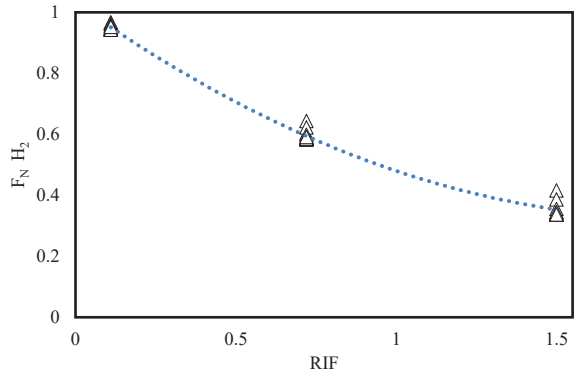


Fig. 4. F_N de H_2 a diferentes RIF (0.11, 0.72, 1.5) a 150 y 200ºC.

La permeabilidad, que es el coeficiente de transporte, se calculó mediante la ecuación (2).

$$\mathcal{P} = \mathcal{D}\,S \tag{2}$$

Donde S es la solubilidad que se obtiene mediante la ley de Sievert [3-11]

$$S[=]\frac{C_H}{P_H^{0.5}} \tag{3}$$

También podemos relacionar a la solubilidad en función del RIF, de la siguiente manera.

$$S[=]\frac{C_H}{\left(RIF\,y_{CO_2}(P_T)\right)^{0.5}} \tag{4}$$

Mientras que la difusividad, $\mathcal{D}$, se calculó utilizando una ecuación tipo Arrhenius para la difusividad con la temperatura. Con una energía de activación E_a= 5.34 Kcal/mol [9],

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 e^{E_a/RT} \tag{5}$$

Donde $\mathcal{D}_0$ es un factor pre exponencial, E_a es la energía de activación, R la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. Los valores obtenidos de la difusividad se reportan en la Tabla 2 con su dependencia con la temperatura.

Tabla 1 Permeabilidad y Flux de H_2 a diferentes RIF, P (kPa) y T (°C)

RIF	Presión (kPa)	Temperatura (°C)	Permeabilidad (mol/mPa$^{0.5}$s) x10^{-7}		Flux H_2 (mol/m^{2}s) x10^{-6}	
			Max	*Min*	*Max*	*Min*
0.11	48.26	107	0.095	0.093	0.111	0.076
		155	0.346	0.339	0.388	0.253
		210	1.718	1.427	1.331	1.001
0.72	72.39	107	0.117	0.080	0.864	0.417
		155	0.457	0.293	2.82	1.10
		210	1.93	1.23	10.4	2.12
1.5	89.63	107	0.170	0.079	1.99	1.32
		155	0.621	0.273	6.61	4.51
		210	0.161	0.107	25.4	17.3

Por lo tanto el valor de la permeabilidad del H2 se obtiene a partir de la ecuación (6)

$$\mathcal{P} = \mathcal{D}_0 e^{E_a/RT} \times \frac{C_{H_2}}{P_{H_2}^{0.5}} \qquad (6)$$

Cuando las presiones son relativamente bajas, la difusión es el paso limitante en el proceso de permeación.

La permeación en estado estable puede describirse mediante la primera ley de Fick, a su vez la concentración de átomos de H_2 en el Pd se relaciona con la presión parcial a través de la ecuación de Sievert [2,3,5], al combinar la Ley de Fick con la ecuación de Sievert .(3) obtenemos el flux permeado:

$$N_H = \frac{K_S\left(p_{H_i}^{\,n} - p_{H_f}^{\,n}\right)}{l} \qquad (7)$$

Donde el valor de n= 0.5 para el H_2, y K_S es la constante de Sievert, que representa el término de la permeabilidad. Como consecuencia de lo anterior la ecuación de Sievert-Fick (7) describe el flux permeado la cual se escribe en términos de la nombrada Ecuación de Richardson (1904), [2,7].

Definiendo al Flux de H_2 directamente proporcionar a la permeabilidad y al gradiente de la presión parcial del H_2., e inversamente proporcional a la longitud de la membrana (l_M)

$$N_H = \frac{\mathcal{P}_H\left(p_{H_1}^{0.5} - p_{H_2}^{0.5}\right)}{l_M} \qquad (8)$$

Los valores obtenidos para las permeabilidades máximas del H_2 en la membrana y del Flux de H_2 para las temperaturas de 100, 150 y 200°C se presentan en la Tabla 3.

Se puede observar en la Figura 5 que la mayor permeabilidad de la membrana se obtiene a un RIF de 0.72, a una temperatura de 200°C.

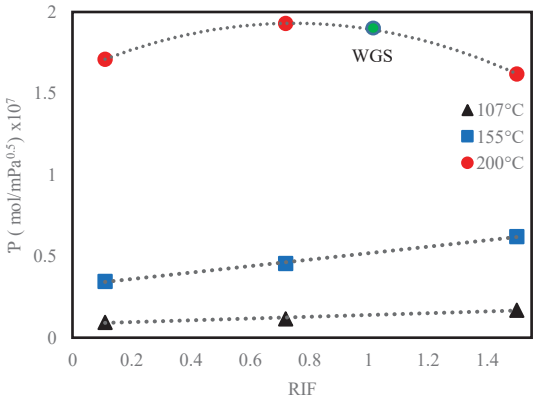


Fig. 5. Permeabilidad ($\mathcal{P}$) vs RIF a diferentes temperaturas (200ºC ●, 150ºC ■, 100ºC ▲).

Sin embargo, se puede observar en la figura 5 una predicción de la permeabilidad para la WGS (utilizando las mismas condiciones de operación), la cual es cercana a la máxima permeabilidad obtenida, Esto se debe a que la permeabilidad es dependiente de la diferencia de las presiones parciales y en consecuencia de la diferencia de concentraciones

.Además en la Tabla 3 se presentan los valores del Flux de H_2 en la membrana, los cuales muestran una relación directa con la permeabilidad (ec.5), debido que a 200 °C se obtiene el valor máximo. La comparación de estos resultados experimentales con otros resultados de la literatura son similares [6, 7, 13, 18], no obstante, es importante mencionar que los rangos de temperatura y presión a los que se realizaron los experimentos son relativamente bajos a los reportados.

IV. Conclusiones

En este trabajo se presenta la separación de H_2 a través de una membrana Pd-Ag y se determinan los parámetros óptimos para su operación.

La membrana Pd/Ag es 100% selectiva al H_2; sin embargo, la cantidad de H_2 puro obtenida depende de RIF de H_2/CO_2, de la temperatura de operación de la membrana, y de la presión del sistema. A menor razón de flujo inicial H_2/CO_2, F_N-H_2 es máximo. Sin embargo la mayor permeabilidad fue = 1.93 x10^{-7} (mol/m$Pa^{0.5}$s) y se obtuvo a un RIF= 0.72 y a una T= 200, aunque la diferencia sólo es de 4.23% mayor a la permeación máxima a un RIF= 0.11 y T=200°C. También se puede observar que la permeación puede considerarse independiente de la temperatura a partir de 150°C.

La máxima difusividad del H_2 en la membrana es de 3.47 x 10^{-9} m2/s, que corresponde a valores reportados en la literatura para difusión superficial.

Con estas condiciones de operación se obtuvo aproximadamente un 93% de H_2 puro mediante una membrana de Pd-Ag a las condiciones del efluente de la reacción WGS.

Reconocimientos

M.X. Cordero-García desea agradecer el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para cursar la maestría en ingeniería química en el programa de posgrado de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), incluido en el registro de posgrados de excelencia, así como al Laboratorio Catálisis y Materiales Avanzados del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I por las facilidades otorgadas en la institución.

Referencias

[1] S. C. A. Kluiters, "Status review on membrane systems for hydrogen separation." Energy Center of the Netherlands, Petten, The Netherlands, 2004.

[2] A Basile. A. Iulianelli, T. Longo, S. Liguori, and Marcello De Falco. "Pd-based selective membrane state-of-the-art." In Membrane reactors for hydrogen production processes, Springer London, 2011, pp. 21-55.

[3] S. N Paglieri, and J. D. Way. "Innovations in palladium membrane research." Separation & Purification Reviews vol. *31*(1), 2002, pp. 1-169.

[4] D. N Jewett, and A. C. Makrides. "Diffusion of hydrogen through palladium and palladium-silver alloys." Transactions of the Faraday Society vol. *61*, 1965, pp. 932-939.

[5] T.L. Ward, Timothy L., and Tien Dao. "Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes." Journal of Membrane Science, vol. *153*. (2) 1999: 211-231.

[6] C.G. Sonwane, J. Wilcox, and Y. Hua Ma. "Achieving optimum hydrogen permeability in Pd-Ag and Pd-Au alloys." The Journal of chemical physics, vol. *125*. (18), 2006.

[7] B.D. Morreale, M.V. Ciocco, R.M.Enick, B.I. Morsi, B.H. Howard, A.V. Cugini, and K.S. Rothenberger. "The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures". Journal of Membrane Science, vol. *212* (1), 2003, pp.87-97.

[8] R E. Buxbaum, and A. B. Kinney. "Hydrogen transport through tubular membranes of palladium-coated tantalum and niobium." Industrial & Engineering Chemistry Research vol. *35*.2 (1996), pp. 530-537.

[9] G. L. Holleck, "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium--silver alloys." The Journal of Physical Chemistry vol. *74*. (3) 1970, pp. 503-511.

[10] N. D. Deveau, Y. Hua Ma, and R. Datta. "Beyond Sieverts' law: A comprehensive microkinetic model of hydrogen permeation in dense metal membranes." Journal of membrane science vol. *437*, 2013, pp. 298-311.

[11] L. N. Næss, "Pd-based Membranes for Hydrogen Separation-Membrane Structure and Hydrogen Sorption and Permeation Behavior." 2013.

[12] S. Yun, and S.T. Oyama, 2011. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review. Journal of membrane science, 375(1), pp.28-45.

[13] Vadrucci, Monia, et al. "Hydrogen permeation through Pd–Ag membranes: surface effects and Sieverts' law." international journal of hydrogen energy vol. *38*.(10) ,2013, pp. 4144-4152

[14] Hao, Shiqiang, and D. S. Sholl. "First-Principles Models of Facilitating H2 Transport through Metal Films Using Spillover." The Journal of Physical Chemistry C, vol. *117*. (3) 2013, pp. 1217-1223.

[15] Basile, Angelo, Luca Paturzo, and Fortunato Laganà. "The partial oxidation of methane to syngas in a palladium membrane reactor: simulation and experimental studies." Catalysis Today ,vol. *67*.(1), 2001, pp.65-75.

[16] Kikuchi, Eiichi, et al. "Membrane reactor using microporous glass-supported thin film of palladium. Application to the water gas shift reaction." Chemistry Letters ,vol. *18*(3), 1989, pp. 489-492.

[17] E. A Mason,."From pig bladders and cracked jars to polysulfones: an historical perspective on membrane transport." Journal of membrane science ,vol *60.2-3* ,1991, pp. 125-145.

[18] Chen, Wei-Hsin, and Jau-Jang Lu. "Hydrogen production from water gas shift reactions in association with separation using a palladium membrane tube." International Journal of Energy Research, vol. *36*(3), 2012, pp. 346-354.

Uso integral de lignocelulosa: Caracterización y biodegradación de lignina de bagazo de agave

J. M. Carlos-Pérez, J. Saucedo-Luna, A. J. Castro-Montoya
Posgrado de Ingeniería Química
Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo
Morelia, México
josemartin.carlos@hotmail.com
saucedol@hotmail.com

G. Vázquez-Marrufo
Centro Multidisciplinario de Estudios en Biotecnología
Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo
Tarímbaro, México
gvazquezmarrufo@yahoo.com.mx

***Resumen*— La producción de biocombustibles a partir de la lignocelulosa es una alternativa de obtención de energía renovable y productos de interés industrial. Dicho material se compone por celulosa (30 a 50%), hemicelulosas (20 a 35%) y lignina (10 a 25%). La lignina (LIG) es un polímero tridimensional ramificado constituido por unidades fenilpropanoides, que se obtiene como subproducto en el aprovechamiento de los polisacáridos, y cuya descomposición puede generar derivados aromáticos de valor agregado. Los hongos de pudrición blanca (HPB), del grupo de los basidiomicetos, producen enzimas capaces de despolimerizar la lignina. El análisis de dicho proceso biocatalítico permite evaluar el potencial de cada compuesto de degradación obtenido y su uso como productos de valor agregado. En éste trabajo se estudió la composición de lignina residual de bagazo de agave (LBA) y su potencial biodegradación por HPB.**

Keywords—Lignocelulosa, basidiomiceto, velocidad radial de crecimiento.

I. Introducción

Los biocombustibles que se obtienen a partir de biomasa lignocelulósica han ido en aumento y su importancia de estudio radica en que para el 2012 se ubicaban en cuarto lugar mundial de fuentes de energía, aportando hasta un 14% de la energía requerida mundialmente [1]. El uso de éste tipo de biomasa es considerado un balance neutro en la producción y consumo de CO_2 y además, se cree que ofrece un reservorio energético en comparación con otras fuentes [2]. La biomasa lignocelulósica se compone de forman general en un 40 a 50% de celulosa, 25 a 30% de hemicelulosas y 15 a 20% de LIG; sin embargo, dichos valores están en función de la especie vegetal de la cual proviene, la parte anatómica del organismo vegetal, así como el método utilizado para la extracción de cada componente [3]. La principal fuente de este tipo de biomasa proviene de residuos agroindustriales. Tan sólo en México, para el periodo del 2004 al 2007, se reportaba una producción de $2x10^{10}$ kg de material lignocelulósico y se predecía una producción futura de hasta $1x10^{11}$ kg [4].

El bagazo de agave tequilana es un residuo agroindustrial de la producción del Tequila, cuya cifra de producción se situaba en $3.5x10^{8}$ kg, de las cuales, sólo una pequeña porción era utilizada para compostaje y/o alimento de ganado. Dicho residuo representa problemas ecológicos debido a su lenta degradación, razón por la cual se quema y dicha actividad contribuye a la contaminación atmosférica [5, 6].

Para la producción de bioetanol es necesario recuperar la fracción rica en azúcares del material lignocelulósico, siendo la lignina un residuo de dichos procesos. A pesar de la recalcitrancia de dicho polímero, se ha identificado que los hongos causantes de la podredumbre blanca (HPB) tienen una mayor efectividad en el ataque a la estructura de la lignina, mediante un proceso oxidativo que implica la producción de enzimas fenoloxidasas y/o peroxidasas [7].

II. Materiales y Métodos

A. *Obtención y preparación de las muestras de bagazo*

Se obtuvo bagazo de *Agave tequilana Webber var. azul* de una comunidad cercana a la Piedad, Michoacán. El material fue sometido a dos moliendas consecutivas hasta obtener un tamaño de malla 20. Se precisó el uso de Lignina comercial Kraft alkali baja en azufre (LTC) de la marca Sigma-Aldrich, lo anterior para comparar los resultados obtenidos, tanto en la caracterización del material como en la biodegradación del mismo.

B. *Obtención y mantenimiento de los basidiomicetos*

Los HPB utilizados fueron *Trametes versicolor* (TA), *Phlebiopsis sp.* (PS) e *Irpex lacteus* (RX), suministrados del cepario del Laboratorio de Conservación y Biotecnología Microbiana del CMEB de la UMSNH. Los HPB fueron reactivados y preservados en Agar Dextrosa Papa (PDA).

C. *Extracción de la lignina de bagazo de agave (LBA)*

5 g del bagazo de agave se agregan en un matraz de 250 mL con un volumen de H_2SO_4 al 5% en relación sólido-líquido 1:10. El material se somete a 121°C durante 60 minutos en autoclave. El hidrolizado se neutraliza con volúmenes de NaOH 0.1 M y se filtra a vacío. La fase sólida se seca durante toda la noche a 50 °C. La técnica se realiza por triplicado.

D. Determinación de humedad y cenizas

El contenido de humedad en las muestras de LBA y LTC se determinó en un equipo KARL-FISCHER. La determinación de cenizas se llevó a cabo según lo descrito en la técnica TAPPI-211 om-85, utilizando 0.2 gramos de muestra. El ensayo se realizó por triplicado.

E. Análisis elemental y determinación de fórmula C9

La composición elemental de las muestras se realizó en un analizador ELEMENTAR modelo Vario Micro Cube, utilizando Sulfamida como estándar y temperaturas de combustión y reducción de 1150 °C y 850 °C, respectivamente. Para la determinación de la fórmula C9 se combina la información obtenida del análisis elemental, el contenido de grupos metoxilo y la fórmula empírica simple de la unidad fenilpropanoide [8].

F. Determinación del contenido de grupos metoxilo

Muestras de 0.15 g de LBA y LTC se mezclan por separado con 10 mL de H_2SO_4 concentrado en matraces reactor con reflujo durante 15 min. La mezcla se enfría y se agregan 70 mL de agua destilada. El metanol producido se destila a vacío y se cuantifica por cromatografía de gases.

G. Análisis instrumental (Espectroscopía de Infrarrojo y RMN-H^1)

La medición del Espectro de Infrarrojo (IR) se efectuó en un equipo Perkin-Elmer Spectrum 100S acoplado al módulo UATR. El escaneo de la muestra se realizó en un rango de frecuencia de onda desde 4000 a 600 cm^{-1}, con una resolución de 8 cm^{-1} y con el acoplamiento de 20 escaneos. Para el caso de la RMN-H^1, 0.08 g de las muestras de LBA y LTC se disolvieron en 0.5 mL de DMSO-d6 y la medición se realizó en un equipo Varian Mercury Plus-400 a 400 MHz. El espectro se generó a 25 MHz con un total de 23,000 escaneos. El patrón de DMSO-d6 se identifica a las 2.5 ppm.

H. Determinación del contenido de grupos hidroxilo.

La cuantificación relativa de los grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos se realizó por el análisis de las señales generadas en el espectro de RMN-H^1. Las señales se integraron en los rangos de 2.04 a 2.31 y desde 2.31 a 2.60 ppm, para los grupos hidroxilo alifáticos y fenólicos, respectivamente.

I. Determinación de la relación Guayacilo/Siringilo (G/S).

La relación G/S se calculó a partir de la integración de las señales generadas en el espectro de RMN-H^1 de LBA y LTC. El contenido de *p*-hidroxifenilo (H), se toma como la unidad al realizar la integración de los picos para G y S. Los rangos para cada monolignol fueron: 7.43 a 8 ppm para H, 6.70 a 7.43 ppm para G y 6.28 a 6.70 ppm para S.

J. Velocidad Radial de Crecimiento (VRC) en medios con lignina.

Se inocularon discos de 6 mm de micelio en medios sólidos de diferente composición a manera de evaluar la velocidad radial de crecimiento (VRC) tras medir diariamente el diámetro del halo de crecimiento del micelio de TA, PS y RX. Los medios utilizados fueron: PDA, PDA con LTC al 1% (PDL) y Agar Dextrosa 0.5%-LTC 1% (ADL). Los ensayos se realizaron por triplicado. El tiempo de ensayo fue el necesario hasta que el crecimiento cubriera toda superficie del medio sólido. El valor de VRC se obtiene al calcular la pendiente resultante de la curva generada por el logaritmo de base 10 del radio (mm) contra el tiempo de incubación (días).

III. Resultados y Discusión

A. Caracterización de LBA

Es posible observar las diferencias entre el contenido de humedad y cenizas (Tabla 1), siendo LBA la muestra que presenta un mayor contenido respecto a LTC, lo anterior debido a que esta última ha sido sometida a procesos de adecuación para cumplir los estándares de calidad de reactivo. Por otro lado, a partir del análisis elemental (Tabla 2) se puede observar una menor relación C/N para LBA, siendo ésta de 61.54. El peso molecular de la unidad fenilpropanoide (UFP) y la fórmula C9 simple (Tabla 3) indican que LBA tiene un mayor peso, pudiendo incluso atribuirse a que su estructura ha sufrido un menor grado de despolimerización con respecto a LTC, la cual que se recupera del proceso Kraft, el cual es un método agresivo para alcanzar una alta despolimerización de la LIG.

Tabla 1 Contenido de humedad y cenizas

Muestra	*Humedad (%)*	*Cenizas (%)*
LTC	1.06 %	3.34 %
LBA	4.50%	5.32 %

[a.] El ensayo se realizó por triplicado y se reporta el promedio de los mismos

Tabla 2 Composición elemental, peso molecular y fórmula C9 simple

Muestra	*Composición elemental (%)*					*Contenido de metoxilos (% OCH_3)*
	C	*H*	*O*	*N*	*S*	
LTC	45.39	5.15	44.45	0.08	3.87	9.62
LBA	36.31	5.73	48.41	0.59	3.64	8.68

[a.] El ensayo se realizó por triplicado y se reporta el promedio de los mismos

Tabla 3 Fórmula C9 simple y peso molecular de UFP

Muestra	*Fórmula C9 simple*	*Peso molecular de UFP (g/mol)*
LTC	$C_9H_{10.899}O_{6.398}(OCH_3)_{0.080}$	223.94
LBA	$C_9H_{15.977}O_{9.001}(OCH_3)_{0.092}$	271.06

[a.] Los datos anterior se obtienen según El Mansouri, 2006.

B. Análisis Instrumental

Las bandas presentes en los espectros de infrarrojo de LBA y LTC (Fig. 1) se resumen en la Tabla 4. La región de la huella dactilar de la lignina comprende de los 900 a 500 cm^{-1} y en ella

presenta el acoplamiento de las señales referentes a la mono-, di- y hasta triple sustitución del anillo aromático de la lignina.

Tabla 4 Atribución de las señales presentes en los espectros IR.

Número de onda (cm^{-1})	Atribución de la señal generada	Referencia
3370	Grupos OH	9, 10
2935, 2835 y 1460	Enlaces C-H en grupos metilo y metoxilo	9, 10
1700	Grupos carbonilo sin conjugar	9, 10, 11
1610, 1510 y 1420	Vibraciones de estructura aromática	9, 10
1270, 1130 y 850	Enlaces C-O en estructuras Guayacilo	9
1325 y 1210	Enlaces C-O en estructuras Siringilo	9
1365 y 1105	Propias de estructuras Siringilo	10, 11
1270, 1150 y 1035	Propias de estructuras Guayacilo	10, 11

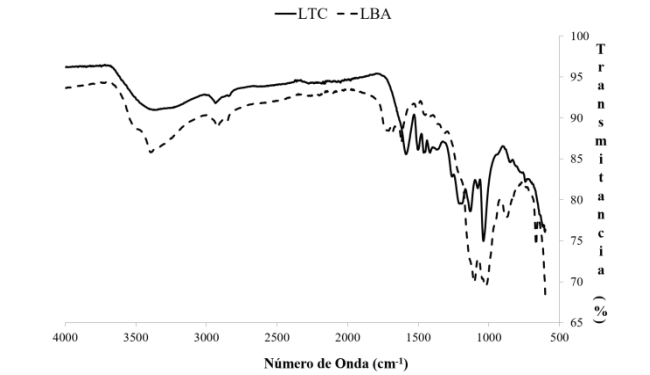


Fig. 1. Espectroscopia de Infrarrojo de las muestras.

El análisis de RMN-H^1 de LBA (Fig. 2) permitió determina r su porcentaje de hidroxilos fenólicos y alifáticos, siendo de 1.19% y 3.73%, respectivamente. Así mismo, tras la integración de los picos presentes en las regiones para los monolignoles H, G y S; se obtuvo una relación G/S de 1.32/2.24.

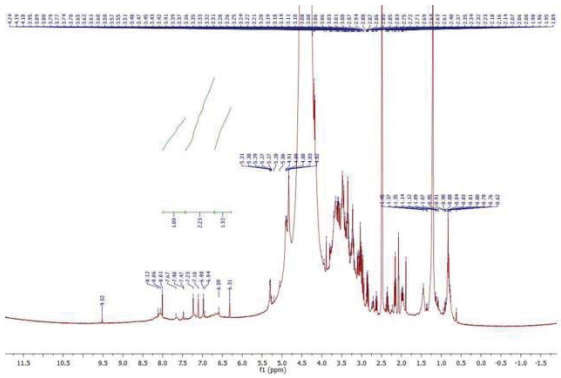


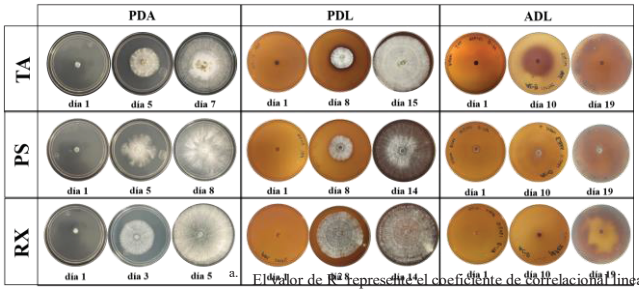
Fig. 2. Espectro de RMN-H^1 de LBA.

C. *Velocidad Radial de Crecimiento*

Los valores de VRC (tabla 5) demuestran que la presencia de LTC genera un efecto antagónico para los tres HPB, ya que les toma poco más de 13 días en abarca completamente la superficie del medio ADL. Otro hallazgo interesante es la reducción de micelio aéreo en el medio ADL (Fig. 3), sin embargo, es posible notar un oscurecimiento en la zona de crecimiento del hongo, atribuible al proceso oxidativo de la lignina por acción enzimática.

Tabla 5 Velocidades Radiales de Crecimiento ($mm*día^{-1}$)

Hongo	Medios de Cultivo		
	PDA	***PDL***	***ADL***
TA	0.145 (R^2 = 0.946)	0.091 (R^2 = 0.965)	0.064 (R^2 = 0.978)
PS	0.1317 (R^2 = 0.9288)	0.088 (R^2 = 0.931)	0.063 (R^2 = 0.818)
RX	0.234 (R^2 = 0.946)	0.110 (R^2 = 0.916)	0.070 (R^2 = 0.897)



a. El valor de R² representa el coeficiente de correlacional lineal.

Fig. 1. Crecimiento de HPB en medios de cultivo con y sin LTC.

IV. Conclusión

La composición elemental y las características estructurales de LTC y LBA presentan ligeras diferencias, sin embargo ambas son potencialmente degradables por los HPB en estudio. Lo anterior permitiría explorar nuevos procesos de utilización de LBA para la generación de productos de valor agregado.

Reconocimientos

Al Departamento de Ingeniería Bioquímica del Instituto Tecnológico de Morelia por las facilidades otorgadas para realizar los análisis de IR de las muestras. Ésta presentación fue apoyada por la Red Temática de Bioenergía del CONACYT-2017.

Referencias

[1] Álvarez-Castillo, A. *et al.*, "Aprovechamiento integral de los residuos agroindustriales", Revista Iberoamericana de Polímeros, vol. 13, pp. 140-150, 2012.

[2] Metzger, J. O., Hüttermann A., "Sustainable global energy supply based on lignocelullosic biomass from afforestation of degraded areas", Naturwissenschaften, vol. 96, pp. 279-288, 2009.

[3] Menon, V., Rao, M., "Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals and biorefinery concept", Progress in Energy and Combustion Science., vol. 38, pp. 522–550, 2012.

[4] REMBIO (Red Mexicana de Bioenergía), "Biocombustibles avanzados en México: Estado actual y perspectivas. México", Septiembre 2010.

[5] Saucedo-Luna, J., Castro-Montoya, A. J., Rico, J. L., Campos-García. 2010. J., "Optimization of acid hydrolysis of bagasse from Agave tequilana Webber", Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 9, pp. 91-97, 2010.

[6] Velázquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A., Rangel-Mendez, J. R., "Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water", Industrial Crops and Products, vol. 43, pp. 200-206, 2013.

[7] Sánchez, C., "Lignocelullosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi", Biotechnology advances, vol. 27, pp. 185-194, 2009.

[8] El Mansouri, N. E. Salvadó, J., "Structural characterization of tecnical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins", Industrial Crops and Products, vol. 24, pp. 8–16, 2006.

[9] Hu, J., Xiao R., Shen D., Zhang, H., "Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy", Bioresource technology, vol. 128, pp. 633 – 639, 2012.

[10] Yuan, T., He, J., Xu, F., Sun R., "Fractionation and physic-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping", Polymer degradation and stability, vol. 94, pp. 1142-1150, 2009.

[11] Ibarra D., *et al.*, "Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps", Analytical and appled pyrolysis, vol. 74, pp. 116-122, 2004.

Análisis por espectroscopía de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico sobre catalizadores Pt/C y Au@Ptx/C

Alejandro Vásquez-Arango, Gerardo Vázquez-Huerta, Silvia Corona-Avendaño
Departamento de Materiales
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Ciudad de México, México
gvh@correo.azc.uam.mx

Enrique Barrera-Calva
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
ebc@xanum.uam.mx

***Resument*—La creciente demanda energética y el impacto ambiental provocado por las fuentes convencionales de energía crea la necesidad de nuevas fuentes de energía más eficientes y amigables con el ambiente; una de ellas son las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC), en éstas la oxidación del ácido fórmico (FAO) se lleva a cabo mediante la vía directa y la vía indirecta; el CO producido en la vía indirecta provoca el envenenamiento del catalizador de Pt. Una manera de disminuir el envenenamiento es la utilización de nanopartículas (NP) núcleo de Au envolvente de Pt soportadas sobre carbón Vulcan XC-72R. En este trabajo se analiza el efecto de variar la proporción de Pt manteniendo la cantidad de Au constante para la FAO. La síntesis de las NP se realizó mediante métodos coloidales, la caracterización física se realizó mediante DRX y STEM, la caracterización electroquímica se realizó en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo modificado con las NPs, usando las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). El cambio en la forma de los espectros de EIS con respecto del potencial es un indicador del cambio en los procesos electroquímicos ocurridos durante la FAO.**

Keywords*—*Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Oxidación de Ácido Fórmico, Au@Ptx

I. INTRODUCCIÓNTION

La humanidad como conjunto, enfrenta ya la realidad del impacto ambiental causado por el uso excesivo de combustibles fósiles como medio de obtención de energía, lo cual ha ocasionado una gran cantidad de problemas ambientales, no obstante, existe en la actualidad más de una posible solución a este problema. Una de las "nuevas fuentes de energía" que promete ser un aporte importante a la generación de energía, para consumo en las actividades humanas, es la proveniente de las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos con la capacidad de generar energía eléctrica, de manera directa, a partir de reacciones químicas de óxido-reducción, este hecho en primera instancia, da la posibilidad de alcanzar eficiencias de conversión de energía química en energía eléctrica mayores que la obtenida en sistemas convencionales, como los motores de combustión interna [1]. Las celdas de combustible son consideradas una fuente de energía viable y no se limitan a la utilización de hidrógeno como combustible, sino a la posibilidad de obtener altas eficiencias utilizando otros combustibles [2]. Cuando hablamos de combustibles orgánicos, se sabe que poseen una alta densidad de energía y que generan fuerza automotriz equiparable a la obtenida en la combustión de hidrógeno [3, 4]. El ácido fórmico puede ser utilizado en las celdas de combustible ya que cuenta con ciertas ventajas sobre los combustibles utilizados de manera convencional, algunas de ellas son: su facilidad de producción, bajo cruce de combustible (que además está aprobado por la FDA, US Food and Drug Administration) por su baja toxicidad [4], por lo que es un combustible aceptable para ser utilizado en una celda de combustible [4, 5], su uso en una celda de combustible fue reportado por primera vez en 1996 [6].

En la actualidad, el mecanismo más aceptado de la oxidación de ácido fórmico, es el mecanismo de dos vías paralelas [7, 8]. La primera vía se lleva a cabo mediante una reacción de deshidrogenización directa, sin formar CO adsorbido (CO_{ads}) como intermediario (1).

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

La segunda vía es una reacción de deshidratación la cual forma COads como un intermediario (2).

$$HCOOH \rightarrow CO_{ads} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \quad (2)$$

Actualmente se utilizan catalizadores basados en platino (Pt) para catalizar la electro-oxidación de ácido fórmico [9, 4,

7], sin embargo, la generación de CO_{ads} como especie intermediaria disminuye paulatinamente la actividad catalítica del catalizador, provocando un fenómeno conocido como "envenenamiento" [10].

Evitar el fenómeno de envenenamiento del platino ha sido objeto de estudio en los últimos años, donde la combinación de Pt con otros metales ha demostrado tener propiedades catalíticas parecidas a las del Pt reduciendo el fenómeno de envenenamiento [10, 11, 12, 13], en particular, el desarrollo de partículas nanoestructuradas núcleo-envolvente (del inglés *core-shell*) ofrece una herramienta muy útil, que permite catalizar de manera eficiente las reacciones de las celdas de combustible, las propiedades de las NPs son resultado de la combinación de las propiedades tanto del núcleo como del envolvente, además de que su tamaño nanoscópico incrementa el área electroactiva del catalizador [10, 14]. Feng, Li y Liu [15] sintetizaron NPs con núcleo de Au y envolvente de Pt soportadas sobre carbón Vulcan (Au@Pt/C) demostrando que exhibe mayor actividad catalítica que las NPs de Pt/C, así como una gran estabilidad en medio ácido. En este trabajo se investiga el efecto de variar la proporción de Pt manteniendo una cantidad constante de Au (Au@Pt_x/C, donde x = 0.2, 1 y 4) para su uso como catalizadores de la FAO.

II. Metodología Experimental

A. *Síntesis de las NPs Au@Pt_x/C*

La síntesis se realizó mediante métodos coloidales a partir de la reducción de las sales y $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ y $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ utilizando $C_2H_5Na_3O_2$ como agente reductor y estabilizante. Brevemente, se preparan 200ml de una solución $1.25X10^{-4}$ M $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ calentando hasta la temperatura de ebullición posteriormente se agregan 1.88 ml de 0.1 M $C_2H_5Na_3O_2$ para reducir los iones Au en la solución, conforme los átomos de *Au* se unan y crezcan se observará un cambio en la coloración de la solución, una vez que esta alcance un color rojo rubí indicando la formación de NPs de Au, se agregan x ml de una solución $1.25X10^{-4}$ M $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$ para recubrir las NPs con *Pt*, para variar el espesor del envolvente de *Pt* (Au@Pt_x/C, donde x = 0.2, 1 y 4) $Na_2PtCl_4 \cdot 6H_2O$, posteriormente se agregan 40 mg de carbon Vulcan XC-72R a la solución para soportar las NPs manteniendo en agitación durante 72 hrs; una vez transcurridas las 72 hrs la solución fue filtrada para recuperar las NPs y enjuagada con agua desionizada, el polvo catalizador obtenido se dejó secar al ambiente durante 24 hrs. Las NPs de *Pt/C* Au@Pt_x/C con x = 0.2, 1 y 4 se sintetizaron de manera similar, aunque, sin adicionar la sal de oro.

B. Sistema Electroquímico

La caracterización electroquímica de Au@Pt_x/C y Pt/C se realizará en una celda electroquímica de tres electrodos donde el electrodo de trabajo es un electrodo de carbón vítreo modificado con la tinta catalítica conteniendo las NPs, el electrodo de referencia es de calomel saturado (SCE) y el contraelectrodo es una barra de grafito. El electrolito soporte y solución blanco es 0.5M H_2SO_4 mientras que la solución de trabajo es 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH.

C. *Electrodo de trabajo*

Para la realización de las pruebas electroquímicas se utilizó una tinta catalítica depositada sobre el electrodo de carbon vítreo; la tinta se preparó mezclando Nafion ionómero, agua desionizada y el polvo catalizador correspondiente, dicha mezcla se mantuvo en ultrasonido durante 15 min, posteriormente se tomaron 22µL de la tinta catalítica y se colocaron en la superficie del electrodo de carbón vítreo y se dejó secar el electrodo a temperatura ambiente.

D. *Síntesis de las NPs Au@Pt_x/C*

Todos los potenciales aquí presentados se encuentran referidos al Electrodo de Calomel Saturado (SCE). Antes de efectuar cualquier técnica electroquímica se realiza un proceso de limpieza electroquímica del electrodo de trabajo, para ello se realiza una voltamperometría cíclica de 100 ciclos, en una ventana de potencial de -0.20 a 1.0V, a una velocidad de barrido de potencial 0.2 V/s en una solución 0.5M H_2SO_4.

La técnica de Adsorción-Redisolución Anódica de CO se utiliza para determinar el área electroactiva real de los materiales catalizadores a base de Pt [16]. La técnica consta de un pulso de potencial con cronoamperometría seguida de una voltamperometría cíclica, el pulso de potencial es de $-0.05\ V$ durante $1800s$ burbujeando CO los primeros 900s y N_2 el resto de tiempo. Una vez terminada la cronoamperometría se realiza la voltamperometría cíclica de dos ciclos en una ventana de potencial de -0.20 a 1.0V iniciando a un potencial de -0.05V. La carga asociada a la monocapa de CO adsorbido sobre Pt se obtiene al integrar el área bajo la curva del pico de desorción de CO en el primer escaneo, desde el potencial de inicio de la oxidación de CO hasta el potencial de inversión y se le resta la contribución del segundo escaneo. El cálculo del área electroactiva se lleva acabo tomando en cuenta una densidad de carga para la oxidación de una monocapa de CO de 420 µC/cm^2 [16] por lo que el área electroactiva se calcula como:

$$A_{real}=Q_{CO}/(420\ \mu C/cm^2) \quad (3)$$

Dónde: A_{real} es el área electroactiva real del catalizador y Q_{CO} es la carga asociada a una monocapa de CO adsorbida sobre la superficie de Pt.

La voltamperometría cíclica también se realiza con el fin de determinar los picos de oxidación y reducción tanto de las NPs como del ácido fórmico, los experimentos se realizan a una velocidad de barrido de potencial de 0.05V/s, en una ventana de potencial de -0.2V a 1V en la solución 0.5M H_2SO_4 (dichos voltamperogramas actúan como blanco de comparación) mientras que los picos de oxidación de la reacción de oxidación de ácido fórmico se obtendrán bajo las mismas condiciones pero en la solución de trabajo (0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH).

III. Resultados y Discusión

A. *Voltamperogramas cíclicos de Pt/C y Au@Pt_x/C en 0.5M H_2SO_4*

La Fig. 1 muestra las curvas *j vs E* de NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C con x = 0.2, 1 y 4 en el electrolito soporte 0.5M H_2SO_4, a una velocidad de barrido de 0.05V/s. En el caso de las

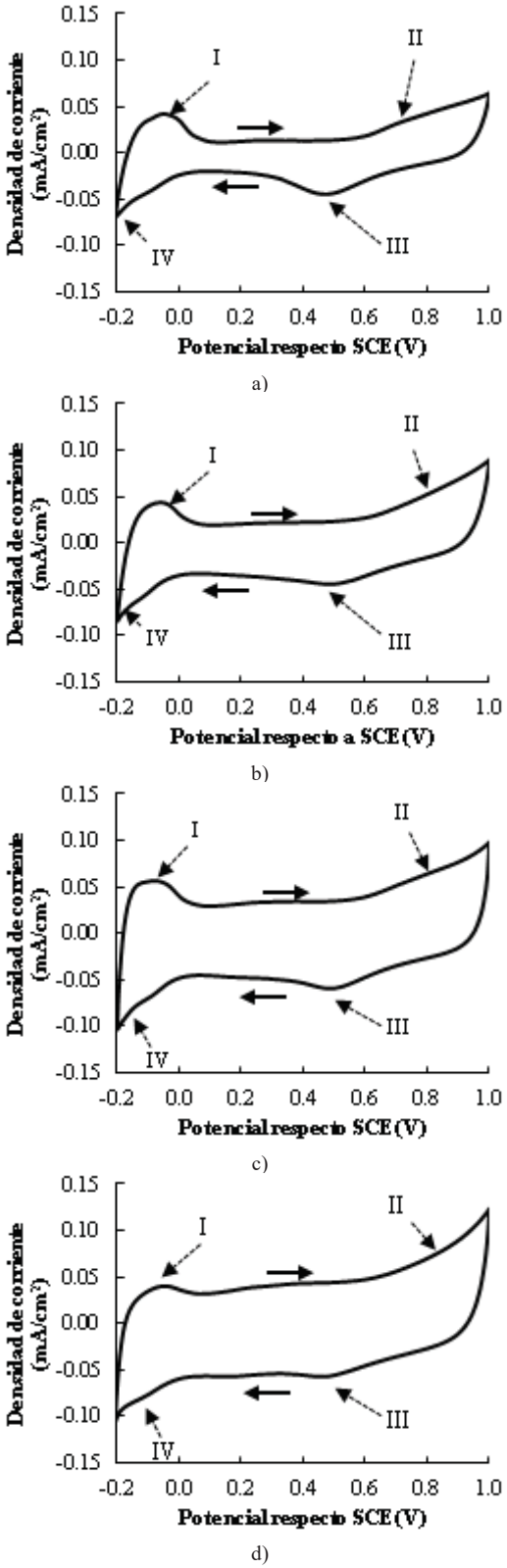


Fig. 1. Curvas *Densidad de corriente vs Potencial respecto SCE* en una solución 0.5M H_2SO_4 a una velocidad de barrido de potencial de 0.05V/s de: a) Pt/C, b) Au@Pt_4/C, c) Au@Pt_1/C y d) Au@$Pt_{0.2}$/C. Los picos marcados corresponden a: I) desorción de protones, II) oxidación del Pt, III) reducción del óxido de Pt y IV) adsorción de protones.

NPs de Pt (Fig. 1a) se observan las zonas características de Pt en medio ácido [16]; por ejemplo: en el barrido de potencial de ida de 0V a 0.05V aparece un pico de oxidación (I) donde ocurre la desorción de H^+ [17], entre 0.05V y 0.55V se tiene la zona asociada a la doble capa, a potenciales mayores a 0.6V hay un incremento de corriente (II) debido a la oxidación del Pt [17]; en el barrido de potencial de regreso se forma un pico de reducción (III) a 0.5V aproximadamente, este pico corresponde a la reducción del óxido de Pt [17], a potenciales menores a 0.05V la zona de adsorción de H^+ (IV)[17]. Los voltamperogramas de las NPs Au@Pt_x/C con x=0.2, 1 y 4 (Fig. 1a, 1b, 1c y 1d) muestran un comportamiento similar, sin embargo, se puede apreciar una disminución del pico de la zona de desorción de protones (I) conforme se disminuye la cantidad de Pt en el envolvente.

B. Voltamperogramas cíclicos de la oxidación de ácido fórmico sobre Pt/C y Au@Pt_x/C

En la Fig. 2 se muestran los voltamperogramas de la oxidación del ácido fórmico sobre NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C con x= 0.2, 1 y 4 a una velocidad de barrido de 0.05V/s. En el caso de las NPs de Pt/C (Fig. 2a), en el barrido de ida, se forma un pequeño pico de oxidación a un potencial de 0.382V (Pico I), en la literatura este pico de oxidación se adjudica a la oxidación de ácido fórmico (FAO) por la vía directa y formación simultánea de CO_{ads} por la vía indirecta [18]. Por su parte, Seland, Tunold y Harrin [7] han informado que la disociación del agua para formar OH^-_{ads} y H^+ se produce en el intervalo de potencial de 0.26V a 0.536V, por lo que los OH^-_{ads} pueden combinarse con el CO_{ads}, formándose CO_2, con lo cual la corriente observada en el primer pico de oxidación de las NPs de Pt podría ser una contribución de ambas vías de oxidación. Al incrementar aún más el potencial, aparece un segundo pico de oxidación, a un potencial de 0.919V (Pico II), en la literatura este pico de oxidación se asocia a la vía indirecta de la FAO [18], el incremento en el pico de oxidación se debe a que se llega a potenciales en los cuales el CO_{ads} es oxidado liberando sitios de Pt, donde la vía directa también puede llevarse a cabo [7]. Una vez alcanzado un potencial de 1V se invierte la dirección de barrido de potencial, apareciendo un pico de oxidación a un potencial de 0.802V (Pico III), algunos autores mencionan que el crecimiento abrupto de corriente se debe a que en esta región de potencial la superficie no está bloqueada por CO_{ads} alcanzando un máximo cuando la superficie de Pt está completamente reducida [19, 18, 7], si se disminuye aún más el potencial se puede apreciar un hombro a un potencial aproximado de 0.5V, Perales, Herrero y Feliu [19] han relacionado este hombro con diferentes planos cristalinos en los cuales se lleva a cabo la FAO, sin embargo, Seland, Tunold y Harrin [7] han propuesto que este hombro puede ser debido a un cambio en la vía indirecta de oxidación, donde, inicialmente el CO_{ads} es oxidado en presencia de PtO y posteriormente en presencia de OH^-; al disminuir aún más el potencial la generación de CO_{ads} incrementa, lo cual disminuye hace disminuir al densidad de corriente.

Las curvas *j vs E* para las NPs Au@Pt_x/C muestran un comportamiento similar al Pt/C con algunas diferencias, por ejemplo, para las NPs Au@Pt_4/C el hombro mostrado en las

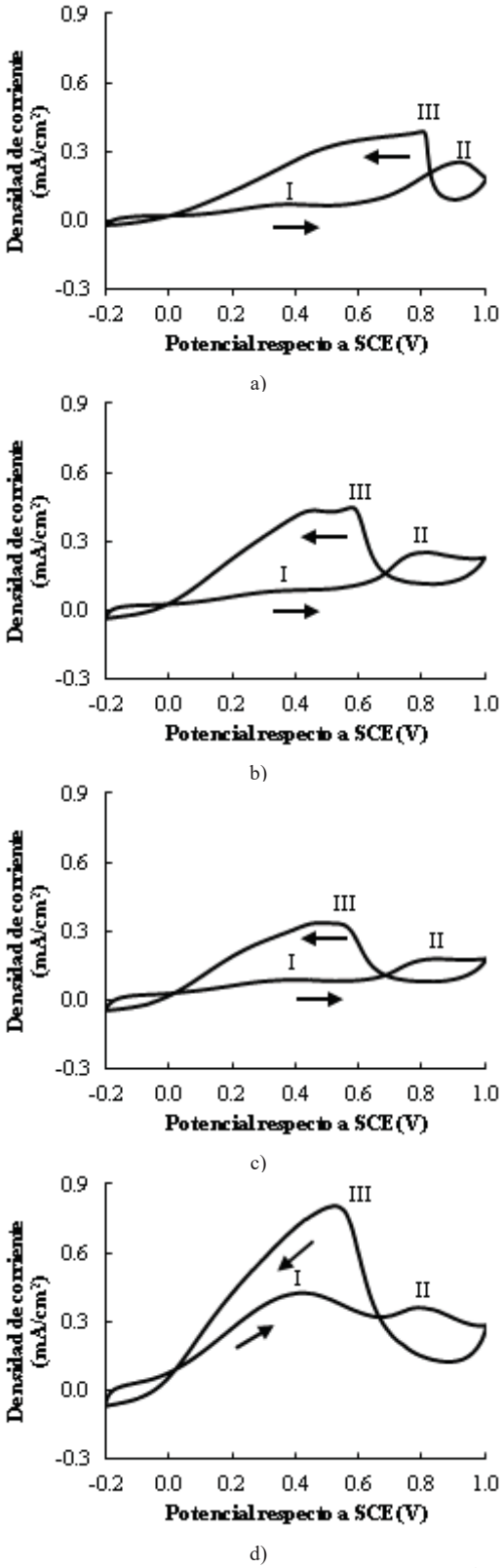


Fig. 2. Curvas *Densidad de corriente vs Potencial respecto SCE* de NPs en una solución 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH a una velocidad de barrido de potencial de 0.05V/s. a) Pt/C, b) Au@Pt_4/C, c) Au@Pt_1/C y d) Au@$Pt_{0.2}$/C.

NPs Pt/C se transforma en un segundo pico en el barrido de regreso, mientras que en las NPs Au@Pt_1/C se transforman en una meseta, además, en las NPs Au@Pt_1/C se aprecia un hombro a un potencial aproximado de 0.2V, este hombro puede ser debido a que termina la vía indirecta de oxidación del CO_{ads} en presencia de los OH^-_{ads} provenientes de la disociación del agua [7]; en las NPs Au@$Pt_{0.2}$/C el Pico I de oxidación mostrado en el barrido de ida de las NPs Pt/C se incrementa, Perales, Herrero y Feliu [19] explican que la altura de este pico de oxidación depende de la presencia de un mayor número de planos cristalinos (111) y (100) los cuales son selectivos a la FAO por la vía directa por lo que se puede concluir que las NPs Au@$Pt_{0.2}$/C promueven la FAO por la vía directa.

De la información obtenida de las curvas *E vs j* para la oxidación en NPs Pt/C y Au@Pt_x/C con x = 0.2, 1 y 4 se puede observar que la densidad de corriente de oxidación del pico III de las NPs Au@$Pt_{0.2}$/C es mayor al de las demás NPs, por lo que podemos concluir que el catalizador Au@$Pt_{0.2}$/C presenta la mejor actividad catalítica.

C. Espectros de impedancia electroquímica de la oxidación de ácido fórmico en Pt/C y Au@Pt_x/C

Con el fin de diferenciar las contribuciones electroquímicas que ocurren en la FAO como son: transferencia de carga, reacciones multipasos, reacciones paralelas, adsorción, entre otros se empleó la EIS. Los espectros de impedancia electroquímica fueron obtenidos entre 10 mHz y 100 kHz, a diferentes potenciales, la amplitud de la perturbación sinusoidal de la amplitud es de 0.01V. En la Fig. 3 se muestran los diagramas de Nyquist de los experimentos de EIS de Pt/C y Au@Pt_x/C en 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH. En la Fig. 3a se muestra que para las NPs Pt/C, a bajos potenciales, aparecen curvas EIS con un semicírculo distorsionado en el primer cuadrante, este comportamiento se mantiene hasta un potencial de 0.3V, es de resaltar que el diámetro de los semicírculos asociado a la resistencia de transferencia de carga disminuye conforme aumenta el potencial. En los potenciales entre 0.4V a 0.8V las curvas EIS se muestran en el segundo cuadrante, a potenciales mayores de 0.9V las curvas EIS cambian de forma nuevamente, ahora mostrando dos semicírculos distorsionados. De manera general, los diagramas de Nyquist en Pt/C presentan tres diferentes comportamientos, que se dividieron en tres zonas: **Zona I** las curvas presentan un semicírculo distorsionado en el primer cuadrante, **Zona II** los espectros se muestran en el segundo cuadrante (resistencias negativas) y **Zona III** los espectros muestran dos semicírculos en el primer cuadrante. Las NPs Au@Pt_x/C muestran un comportamiento similar, por lo que los espectros correspondientes fueron ordenados según la zona de potencial.

En la **Zona II** (resistencias negativas e inductancias), en esta zona se ha reportado por Seland, Tunold y Harrin en 2008 [7], los autores proponen la existencia de dos regiones con resistencias negativas separadas por una región de potencial donde solo ocurre la vía directa de la FAO; en la primera asociaron dicho comportamiento a oscilaciones de potencial, las cuales adjudicaron a el crecimiento de islas de OH^-_{ads} en un mar de CO_{ads}, ellos explican que el OH^-_{ads} bloquea los sitios activos para la FAO, en el perímetro de las islas el OH^-_{ads} reacciona con el CO_{ads}, llevando a cabo la vía indirecta de la FAO, al incrementar el diámetro de las islas de OH^-_{ads} la oxidación de CO_{ads} se incrementa, liberando sitios de Pt para la FAO reactivando la vía directa de la FAO, mencionan que las

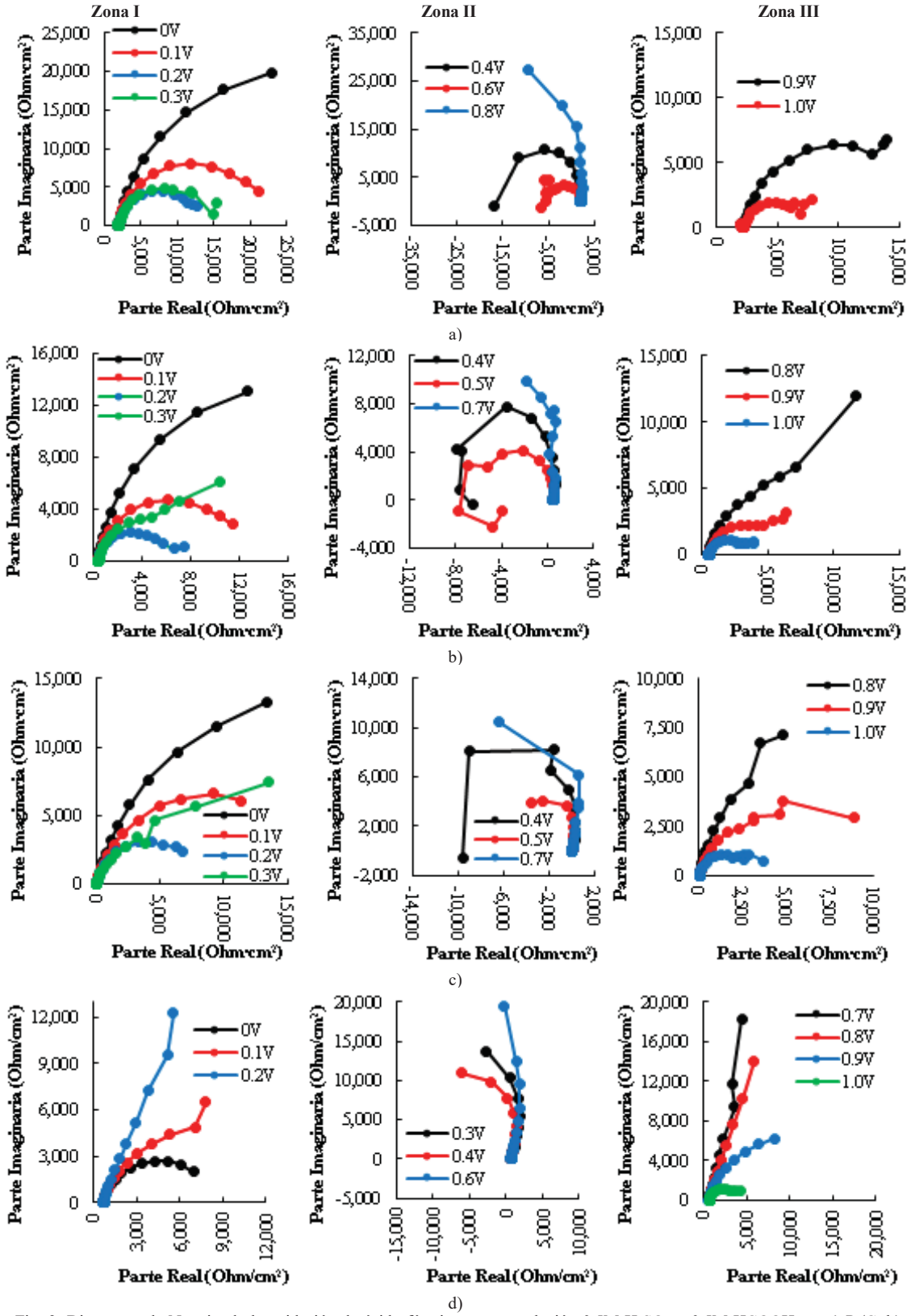


Fig. 3. Diagramas de Nyquist de la oxidación de ácido fórmico en una solución 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH en: a) Pt/C, b) Au@Pt_4/C, c) Au@Pt_1/C y d) Au@$Pt_{0.2}$/C. Los potenciales respecto SCE se indican en la figura.

oscilaciones en el potencial causantes de las resistencias negativas se deben al cambio en la cobertura de OH^-_{ads}; en la segunda zona de resistencias negativas propusieron una remoción auto catalítica del CO_{ads}. Gojuki, Numata, Mokouyama y Okamoto en 2014 [20] por su parte realizaron experimentos electroquímicos para la FAO en Pt usando la

técnica de Espectroscopia de Absorción Infrarroja Mejorada en Superficie (SEIRAS) para determinar las especies en la superficie, Gojuki, Numata, Mokouyama y Okamoto [20] adjudican las resistencias negativas a la adsorción de agua en la superficie con un fenómeno parecido al propuesto por Seland, Tunold y Harrin [7] ellos mencionan que el incremento en la cobertura de agua se incrementa por el potencial, hasta que en el potencial adecuado el agua es disociada (0.8V) para formar $OH^- + H^+$. Aunque el comportamiento de la **Zona II** podría deberse a que la reacción entre OH^-_{ads} con el CO_{ads} se favorece por el hecho de que ambas moléculas son polares.

En la **Zona III,** Seland, Tunold y Harrin [7] proponen dos procesos, la reacción por la vía directa de la FAO y la vía indirecta reaccionando el PtO con CO_{ads}.

Para las NPs Au@Pt_x/C los espectros mostrados en la *Fig. 3* un comportamiento similar en comparación con las NPs Pt/C. En las NPs Au@Pt_4/C y Au@Pt_1/C la **Zona II** ocurre hasta un potencial de 0.8V; por su parte las NPs Au@$Pt_{0.2}$/C la **Zona II** empieza a un potencial menor que en las demás NPs (0.3V) y termina antes (0.7V), dado que esta zona se asocia con la vía indirecta de la FAO y la reacción entre el OH^-_{ads} con el CO_{ads} se puede decir que Au@$Pt_{0.2}$/C promueve la oxidación de CO_{ads}, Au@$Pt_{0.2}$/C al promover la oxidación de CO_{ads} se liberan más sitios activos permitiendo que la vía directa de la FAO se lleve a cabo.

IV. Conclusiones

Se sintetizaron NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C con x = 0.2, 1 y 4 mediante métodos coloidales y se evaluó su actividad catalítica para la oxidación de ácido fórmico mediante técnicas electroquímicas. Por medio de la voltamperometría cíclica se determinó que la oxidación de ácido fórmico en NPs de Pt/C y Au@Pt_x/C presenta dos picos de oxidación al realizar el barrido en dirección anódica relacionados con la vía directa (Pico I) e indirecta (Pico II) de oxidación; en el barrido en dirección catódica se ubica un pico oxidación (Pico III) y un hombro o pico de oxidación (dependiendo del catalizador), el Pico III se asocia con la oxidación de la FAO y los intermediarios creados en el barrido de ida.

Los cambios en la forma de los espectros de impedancia electroquímica en función del potencial dependen del potencial aplicado.

El catalizador Au@$Pt_{0.2}$/C promueve la FAO por la vía directa esto se aprecia en una mayor densidad de corriente de oxidación del Pico I, además, presenta la mayor densidad de corriente de oxidación (Pico III) por lo que presenta la mejor actividad electroquímica para la Oxidación de Ácido Fórmico además de promover.

Reconocimientos

El Ing. Alejandro Vásquez Arango con beca numero 589194 agradece a CONACyT por otorgar el apoyo financiero para realizar sus estudios de maestría. SCA, GVH y EBC agradecen a CONACyT por el apoyo otorgado. Se agradece al laboratorio de DRX T-128 de la UAM-I.

References

[1] D. Janzen and M. Mozzafarian, "Advanced fuel cell energy conversion systems," Energy Conversion and Management, vol. 38, no. 10-13, p. 957–967, 1997.

[2] U. Cano Castillo, "Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente via electroquímica," Boletín IIE, Cuernavaca, Morelos, Mexico, 1999.

[3] Salvatore Aricò, B. Vincenzo and A. Vincenzo, Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives, in Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

[4] Rice, S. Ha, R. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski and T. Barnard, "Direct formic acid fuel cells," Journal of Power Sources, vol. 111, pp. 83-89, 2002.

[5] Rice, S. Ha, R. I. Masel and A. Wickowski, "Catalyst for direct formic acid fuel cells," Journal of Power Sources, vol. 115, pp. 229-235, 2003.

[6] M. Weber, J. T. Wang, S. Wasmus and R. Savinell, "Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell," Journal of Electrochemical Society, vol. 143, pp. 158-160, 1996.

[7] F. Seland, R. Tunold and D. A. Harrin, "Impedance study of formic acid oxidation on platinum electrodes," Electrochimica Acta, vol. 53, p. 6851–6864, 2008.

[8] X. Yu and P. G. Pickup, "Recent advances in direct formic acid fuel cells (DFAFC)," Journal of Power Sources, vol. 182, pp. 124-132, 2008.

[9] L. Dongwei, M. Fanhui, H. Wangd and J. Xiaojian, "Nanoporous AuPt alloy with low Pt content: a remarkable electrocatalyst with enhanced activity towards formic acid electro-oxidation," Electrochimica Acta, vol. 190, pp. 852-861, 2016.

[10] G. Vázquez Huerta, M. E. Palomar-Pardavé, M. A. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, E. Garfias-García and J. I. Aldana-González, "Effect of core composition in Au_xCu_y@Pt/C for the methanol oxidation reaction," Electrocatalysis, 2016.

[11] R. S. Jayashree, J. S. Spendelowa, J. Yeomb, C. Rastogi, M. A. Shannon and P. Kenis, "Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyst structures for direct formic acid micro fuel cells," Electrochimica Acta, vol. 50, p. 4674–4682, 2005.

[12] W. Liu and J. Huang, "Electro-oxidation of formic acid on carbon supported Pt-Os catalyst," Journal of Power Sources, vol. 189, pp. 1012-1015, 2009.

[13] J. H. Choi, K. J. Jeong, Y. Dongb, J. Hanb, T. H. Lim, J. S. Lee and Y. E. Sung, "Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells," Journal of Power Sources, vol. 163, pp. 71-75, 2006.

[14] M. Bradovic, J. Rogan, A. Tripkovic, A. Gautam and V. Radmilovic, "Formic acid oxidation on Pt–Au nanoparticles: Relation between the catalyst activity and the poisoning rate," Journal of Power Sources, vol. 197, pp. 72-79, 2012.

[15] R. Feng, M. Li and J. Liu, "Synthesis of core–shell Au@Pt nanoparticles supported on Vulcan XC-72 carbon and their electrocatalytic activities for methanol oxidation," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 406, pp. 6-12, 2008.

[16] Dong, T. Qian, W. L. Ling, L. Shao Xiong, C. Yan Xia and Y. Shen, "Determining of active surface area for various platinum electrodes," Electrocatalysis, vol. 2, pp. 207-219, 2011.

[17] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián and P. E. Perez Peña, Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by

Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry," Journal of chemical education, vol. 77, no. 9, pp. 1195-1197, 2000.

[18] M. D. Obradovic, A. V. Tripkovic and S. L. Gojkovic, "The origin of high activity of Pt–Au surfaces in the formic acid oxidation," Electrochimica Acta, vol. 55, pp. 204-209, 2009.

[19] J. V. Perales-Rondón, E. Herrero and J. M. Feliu, "On the activation energy of the formic acid oxidation reaction on platinum electrodes," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 742, pp. 90-96, 2015.

[20] T. Gojuki, Y. Numata, Y. Mokouyama and H. Okamoto, "Hidden negative differential resistance in the oxidation of formic acid on platinum electrodes," Electrohimica Acta, vol. 129, pp. 142-151, 2014.

Evaluación de los estímulos y penalizaciones para la disminución de emisiones de CO_2 utilizando sistemas de cogeneración

Javier Tovar Facio, Luis Fabián Fuentes Cortés, José María Ponce Ortega
División de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Mich. México
jtovar@umich.mx

***Resumen*— Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto que tiene la monetización de las emisiones de efecto invernadero cuando se utilizan corrientes combustibles de desecho como combustible suplementario en sistemas de cogeneración para disminuir el consumo de combustible fresco y al mismo tiempo satisfacer las necesidades energéticas de las industrias. Se plantea un modelo de optimización no lineal que permita determinar el tamaño óptimo de los equipos principales del sistema de cogeneración y que busque maximizar las ganancias que se obtengan por la producción de electricidad y al mismo tiempo reducir las emisiones que se produzcan usando diferentes metodologías. Se presenta un caso de estudio en el que se evalúan tres escenarios posibles. El primero busca estimular el uso de las corrientes de desecho a través de incentivos económicos por la disminución de emisiones de efecto invernadero. El segundo busca penalizar económicamente la generación de emisiones y por tanto hacer más atractivo invertir en la utilización de corrientes combustibles de desecho. Finalmente, el tercer escenario propone la creación de una función multiobjetivo que busque simultáneamente maximizar las ganancias y minimizar las emisiones de efecto invernadero que produce el sistema. Los resultados muestran que la monetización de las emisiones no es el mejor método para incentivar a que las industrias reduzcan las emisiones producidas ya que afectan la viabilidad económica de los proyectos y no incentivan la disminución de emisiones como se esperaría. Por otra parte, cuando se utiliza una metodología multiobjetivo como la que se propone en este trabajo los resultados son favorables tanto económicamente como ambientalmente.**

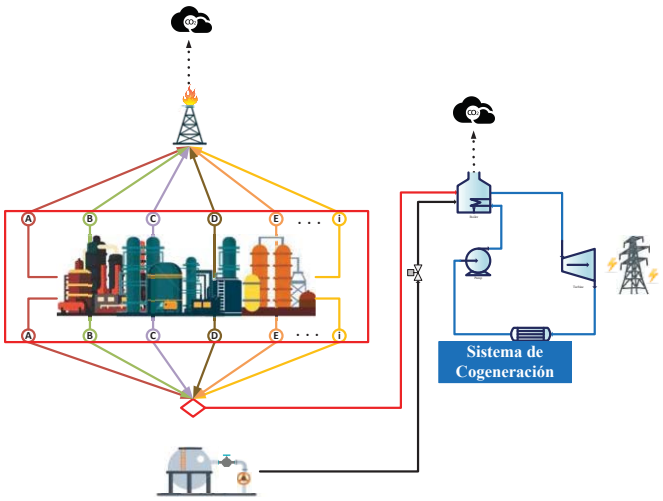
***Keywords*—cogeneración, Quema y Venteo, CO_2**

I. INTRODUCCIÓN

Desde que tuvo lugar el protocolo de Kioto se han llevado a cabo diferentes acuerdos internacionales para reducir el cambio climático. Por ejemplo, el acuerdo de Paris compromete a sus participantes a desempeñar acciones en aras de mantener el incremento de la temperatura global por debajo de 2°C a través de la reducción de gases de efecto invernadero [1]. Uno de los problemas ambientales que contribuye enormemente al cambio climático y que afecta a todos los países productores de combustibles fósiles, es la quema controlada de gases, mejor conocida como *flaring*. El *flaring* se refiere a la quema en atmosfera abierta de gases combustibles de desecho durante situaciones anormales de proceso como medida de seguridad [2]. No obstante, esta actividad contribuye anualmente con 400 millones de toneladas de CO_2 [3]. Debido al substancial efecto que tiene esta actividad en el cambio climático, el Banco Mundial juega un papel fundamental en la iniciativa para la reducción del *flaring* a través del *Global Gas Flaring Reduction Parnership*. Dentro de las acciones que se tienen para promover la minimización de las emisiones se encuentran los incentivos y las penalizaciones económicas (monetización). Los primeros buscan estimular la inversión en alternativas para minimizar el *flaring* (reducción de impuestos, aceleración de la depreciación, créditos de inversión, etc.) y los segundos son multas impuestas en función de la cantidad de emisiones producidas. En la literatura se han propuesto distintas alternativas para eliminar o minimizar esta operación, por ejemplo el proceso gas a liquido [4], la recuperación de gases [5], las redes de gas [6] y la generación de electricidad [7-10]. Cada uno de los métodos tiene ventajas y desventajas, y el uso de cada uno depende de las características de los gases combustibles que se desechan. Sin embargo, la generación de electricidad utilizando sistemas de cogeneración es el método económicamente más rentable [11]. Otra ventaja que tiene este método es que los sistemas para la producción de electricidad, en el caso de este trabajo un ciclo Rankine, han sido utilizados y estudiados ampliamente por lo que es posible adaptarlos para que funcionen con una mezcla de combustible fresco y gases combustibles de desecho [12]. Las potenciales ventajas ambientales y económicas que tienen este tipo de sistemas cuando se usan para disminuir el desperdicio energético del flaring se han reportado en la literatura recientemente [7-9]. A pesar de que en estos trabajos también se muestran la relevancia que tiene la monetización de las emisiones de efecto invernadero para que proyectos de esta naturaleza sean factibles, la monetización de las emisiones, ya sea como incentivos o como penalizaciones, puede no ser necesariamente la mejor forma de alentar a los tomadores de decisiones a invertir en alternativas que disminuyan el *flaring* [13]. Es por ello que en este trabajo se propone estudiar el efecto económico y ambiental de la monetización de emisiones cuando se diseña un nuevo sistema de cogeneración que puede ser alimentado parcialmente con corrientes combustibles de

desecho cuando sea económicamente viable y se compara el con una solución compromiso.

Fig. 1. Superestructura propuesta.



II. PLANTEAMINTO DEL PROBLEMA

Se considera un parque industrial que tenga un conjunto de corrientes combustibles de desecho cuya mezcla proporciona una fuente continua de energía que puede ser utilizada como alimentación suplementaria en un sistema de cogeneración que se busca diseñar. El sistema de cogeneración tiene como objetivo satisfacer al menos las necesidades energéticas del complejo industrial y se tiene la posibilidad de producir una cantidad adicional de energía para satisfacer un mercado externo, siempre y cuando sea benéfico para el sistema. La mezcla de gases de desecho normalmente es quemado en atmosfera abierta sin tener ningún beneficio y se busca utilizarlo para disminuir el consumo de combustible fresco (gas natural) que requiere el sistema de cogeneración (ver Fig. 1). La corriente de la mezcla de los gases combustibles de desecho tiene tres posibles destinos. El primero es quemarse sin ser aprovechada como se hace convencionalmente, el segundo es mezclarla con el combustible principal para alimentar el sistema de cogeneración y la tercera es dividirse de tal forma que una fracción de la corriente se queme de forma convencional y el resto se alimente como combustible suplementario.

III. MODELO MATEMATICO

El modelo matemático que se presenta está basado en un trabajo previo [10]. El modelo incluye balances de masa y energía para modelar los mezcladores y el equipo principal basándose en la superestructura que se muestra en la Fig. 1. El modelo también incluye funciones de costo y ecuaciones para el cálculo de las emisiones de CO_2 que genera el sistema. A continuación se presenta el modelo matemático:

La primera expresión es el balance de masa total. La corriente que lleva la mezcla de gases combustibles de desecho (F) se puede quemar en atmosfera abierta (D), enviar al sistema de cogeneración o dividirse para usar una fracción y quemar el resto.

$$\mathrm{F} = D + FF \tag{1}$$

Después se incluye un conjunto de ecuaciones para el sistema de cogeneración. El calor que se produce en la caldera es igual a la suma de la energía que resulta de la combustión del combustible fresco más la energía que resulta del aprovechamiento de las corrientes de desecho por la eficiencia del equipo.

$$Q^{boil} = \eta^{\mathrm{boil}} \left(Fr\ \mathrm{H}^{\mathrm{Fr}} + FF\ \mathrm{H}^{\mathrm{FF}} \right) \tag{2}$$

De igual forma se utilizan balances de energía para calcular la potencia y el calor en los equipos que integran el ciclo.

$$Q^{boil} = \eta^{\mathrm{boil}}\ \dot{m}(h_1 - \mathrm{h}_4) \tag{3}$$

$$P^{turb} = \eta^{\mathrm{turb}}\ \dot{m}\,(h_1 - \mathrm{h}_2) \tag{4}$$

$$Q^{cond} = \eta^{\mathrm{cond}}\ \dot{m}\,(\mathrm{h}_2 - \mathrm{h}_3) \tag{5}$$

$$P^{pump} = \eta^{\mathrm{pump}} \dot{m}\ (\mathrm{h}_4 - \mathrm{h}_3) \tag{6}$$

Las ganancias por la electricidad generada en el ciclo se calculan tomando en cuenta la potencia de la turbina y precio unitario de la electricidad.

$$Sales^{elect} = P^{turb}\ \mathrm{price}^{\mathrm{elect}} \tag{7}$$

El flujo de vapor en el ciclo se puede calcular en función de la potencia de la turbina y está restringido por un valor máximo conocido.

$$\dot{m} = \mathrm{C1}_{\mathbf{m}}\ P^{turb} + \mathrm{C2}_{\mathrm{m}} \tag{8}$$

$$\dot{m} \le \dot{\mathrm{m}}^{\max} \tag{9}$$

Los costos de operación del condensador, equipo de bombeo y combustible fresco se determinan como se muestra a continuación, respectivamente.

$$OC^{cond} = Q^{cond}\ \mathrm{price}^{\mathrm{cw}} \tag{10}$$

$$OC^{pump} = P^{pump}\ \mathrm{price}^{\mathrm{power}} \tag{11}$$

$$OC^{rep} = Fr\,\mathrm{H}^{\mathrm{Fr}}\ \mathrm{price}^{\mathrm{rep}} \tag{12}$$

El costo asociado a utilizar corrientes combustibles de desecho (*flares*) se calcula en función del precio del combustible fresco y de las propiedades y la cantidad de gas que se utiliza [14].

$$OC^{Flow} = 2.592 \times 10^{6}\, q\, CSU \tag{13}$$

$$CSU = A \cdot \mathrm{CEPCI} + \mathrm{B} \cdot CSF \tag{14}$$

$$A = \left(2.5 \times 10^{-5}\ \mathrm{LHV}^{0.77}\right)(q)^{-0.23} \tag{15}$$

$$B = -6 \times 10^{-4}\ \mathrm{LHV} \tag{16}$$

Los costos de capital del equipo principal se calcularon usando funciones previamente publicadas [15].

$$CC^{boil} = \mathrm{CF}^{\mathrm{boil}} + \mathrm{CV}^{\mathrm{boil}}(Q^{boil})^{\mathrm{c}^{\mathrm{boil}}} \quad (17)$$

$$CC^{turb} = \mathrm{CF}^{\mathrm{turb}} + \mathrm{CV}^{\mathrm{turb}}(P^{turb})^{\mathrm{c}^{\mathrm{turb}}} \quad (18)$$

$$CC^{cond} = \mathrm{CF}^{\mathrm{cond}} + \mathrm{CV}^{\mathrm{cond}}(Q^{cond})^{\mathrm{c}^{\mathrm{cond}}} \quad (19)$$

$$CC^{pump} = \mathrm{C1}^{\mathrm{pump}} + \mathrm{C2}^{\mathrm{pump}}(P^{pump})^{c^{pump}} \quad (20)$$

La potencia que se produce en el ciclo Rankine debe de estar entre dos límites, donde el límite inferior es la demanda del complejo industrial y el límite superior es esta demanda más una demanda de un mercado externo.

$$P^{turb} \geq \mathrm{EREQ} \quad (21)$$

$$P^{turb} \leq \mathrm{EMAX} \quad (22)$$

Las emisiones relacionadas al sistema de cogeneración toman en cuenta las emisiones del combustible fresco y del desecho combustible que se utiliza.

$$GHGCS = \sum_{c}\left(\frac{FF\,\mathrm{X_c}\,\mathrm{Y_c}}{\mathrm{PM_c}}\right)\left(\mathrm{PM_{CO_2}}\right) + \sum_{cFr}\left(\frac{Fr_{t,s}\,\mathrm{X_{cFr}}\,\mathrm{Y_{cFr}}}{\mathrm{PM_{cFr}}}\right)\left(\mathrm{PM_{CO_2}}\right) \quad (23)$$

Las emisiones del sistema de quema controlada de gases de desecho se calculan con la siguiente ecuación.

$$GHGFS = \sum_{c}\left(\frac{D\,\mathrm{X_c}\,\mathrm{Y_c}}{\mathrm{PM_c}}\right)\left(\mathrm{PM_{CO_2}}\right) \quad (24)$$

Por tanto, las emisiones totales del sistema resultan en la suma de las emisiones del sistema de cogeneración y las del sistema de quema controlada de gases.

$$TGHG = GHGCS + GHGFS \quad (25)$$

Se resuelven tres casos diferentes para analizar el efecto de la monetización de las emisiones como incentivo para reducirlas contra la búsqueda de una solución compromiso que busca un equilibrio entre la minimización de emisiones y la maximización de ganancias. La función objetivo cambia para cada caso de estudio como se muestra a continuación.

El primer caso tiene como función objetivo maximizar las ganancias y se estimula la minimización de emisiones dando una bonificación económica por cada tonelada de CO_2 que se reduce con respecto a la forma convencional en la producción de energía.

Caso 1

$$Profit = Sales^{elect} - OC^{cond} - OC^{pump} - OC^{rep} - K_F\left\{\begin{matrix} CC^{boil} + CC^{turb} \\ +CC^{cond} + CC^{pump} \end{matrix}\right\} + \mathrm{CBon}(\mathrm{GHG}^{\mathrm{UB}} - TGHG) \quad (26)$$

El segundo caso busca, de igual manera, maximizar las ganancias, pero la reducción de emisiones es motivada por una penalización económica por cada tonelada de CO_2 generada.

Caso 2

$$Profit = Sales^{elect} - OC^{cond} - OC^{pump} - OC^{rep} - K_F\left\{\begin{matrix} CC^{boil} + CC^{turb} \\ +CC^{cond} + CC^{pump} \end{matrix}\right\} - \mathrm{CTax}(TGHG) \quad (27)$$

El tercer caso busca simultáneamente maximizar ganancias y minimizar emisiones sin tomar en cuenta la monetización. En este caso se asignan diferentes pesos a cada objetivo para analizar su comportamiento.

Caso 3

$$FO = \mathrm{w}_1\left(\frac{\mathrm{Profit}^{\mathrm{UB}} - Profit}{\mathrm{Profit}^{\mathrm{UB}} - \mathrm{Profit}^{\mathrm{LB}}}\right) + \mathrm{w}_2\left(\frac{TGHG - \mathrm{TGHG}^{\mathrm{LB}}}{\mathrm{TGHG}^{\mathrm{UB}} - \mathrm{TGHG}^{\mathrm{LB}}}\right) \quad (28)$$

IV. Caso de estudio

Se considera un complejo industrial (como el que se muestra en la Fig. 1) con un flujo continuo de 1.93 kilogramos por segundo de una mezcla de gases combustibles de desecho cuya composición se muestra en la Tabla 1.

Esta corriente originalmente es quemada sin aprovechar su energía y el calor que se genera se disipa en la atmosfera. Se busca diseñar un sistema de cogeneración que aproveche este desperdicio energético. El sistema que se propone le da a esta corriente la opción de mezclarse parcial o totalmente con una corriente de gas natural que alimenta al sistema propuesto con la finalidad de reducir simultáneamente el consumo de combustible fresco y el desperdicio energético toda vez que el aprovechamiento de estas corrientes traiga como consecuencia beneficios económicos y/o ambientales para el sistema.

Como se mencionó previamente, se analizaron tres casos con tres diferentes funciones objetivo, el primer caso pretende estudiar el efecto que tienen los incentivos económicos en la implementación de tecnologías para la reducción de emisiones de efecto invernadero. Para ello, se utilizarán diferentes precios unitarios por la reducción de emisiones (ver Tabla 2).

Tabla 1. Composición de la mezcla combustible.

Componente	Composición
Metano	0.066
Acetileno	0.008
Etileno	0.513
Etano	0.132
Propeno	0.017
Butadieno	0.011
Agua	0.253

Tabla 2. Valores de estímulos económicos usados [16].

Escenario	1	2	3	4	5	6
Precio (USD/ton)	3	10	15	30	80	120

Tabla 3. Valores de penalizaciones económicas usadas [16].

Escenario	1	2	3	4	5	6
Precio (USD/ton)	10	15	25	32	41	52

El segundo caso utiliza diferentes valores de penalizaciones económicas (ver Tabla 3) para estudiar el efecto de que tienen en la disminución de emisiones.

Para el tercer caso se asignan diferentes pesos (w_1 y w_2) para mostrar los diferentes efectos que tiene la preferencia de uno de los objetivos (minimizar emisiones o maximizar ganancias) en las características de sistema que se busca diseñar.

A continuación se presentan los resultados para el caso de estudio y se presentan graficas que muestran tanto el efecto que tiene la monetización de las emisiones como los resultados obtenidos con la solución compromiso.

V. RESULTADOS

El modelo matemático que se propone es no lineal y fue resuelto usando el lenguaje de modelación matemática JuMP con el *solver* IPOPT.

La Fig. 2 muestra los valores que sirven de referencia. Estos valores se obtienen cuando directamente se maximizan las ganancias max(*Profit*) y se minimizan las emisiones min(*GHG*). A partir de estos resultados se pueden definir la solución de nadir (NP) y el punto utópico (UP), dichos puntos son soluciones infactibles del sistema. Sin embargo, sirven como referencia ya que lo deseable es tener una solución lo más cercana al punto utópico (máximas ganancias y mínimas emisiones) y lo más alejada a la solución de Nadir (mínimas ganancias y máximas emisiones).

La Fig. 3 muestra la solución que se obtiene cuando se maximiza la ecuación (26) para cada uno de los valores que se muestran en la Tabla 2. Los triángulos azules representan la solución cuando se usan estímulos económicos y los triángulos naranjas representan esa misma solución pero restando el estímulo económico por la reducción de emisiones. Se nota que cuando las emisiones tienen un valor de entre 3 y 15 dólares por tonelada no resulta atractivo invertir en el aprovechamiento de las corrientes combustibles de desecho. Cuando el precio se eleva en 30 y 80 dólares por tonelada las ganancias aumenta y se utiliza parcialmente la corriente de desecho y las emisiones disminuyen. Sin embargo, para que las emisiones disminuyan hasta el valor mínimo que se muestra en la Fig. 2 se requiere un estímulo de 120 dólares por tonelada que representa el valor máximo que se proyecta que pueden alcanzar estas bonificaciones económicas [16].

La Fig. 4 presenta los resultados de maximizar la ecuación (27) para las penalizaciones económicas de la Tabla 3. Las penalizaciones correspondientes los escenarios 1 y 2 no promueven la disminución de las emisiones producidas y se alcanza la generación máxima de emisiones en ambos casos. Cuando la penalización incrementa a 25 dólares por tonelada empieza a ser atractivo utilizar los *flares* para evitar pérdidas económicas. No obstante, en ninguno de los escenarios se alcanzó el valor mínimo de emisiones.

Fig. 2. Soluciones de referencia.

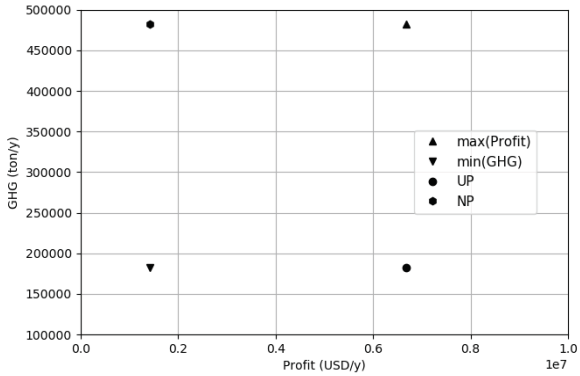


Fig. 3. Resultados del caso 1 para los diferentes valores de estimulos económicos usados.

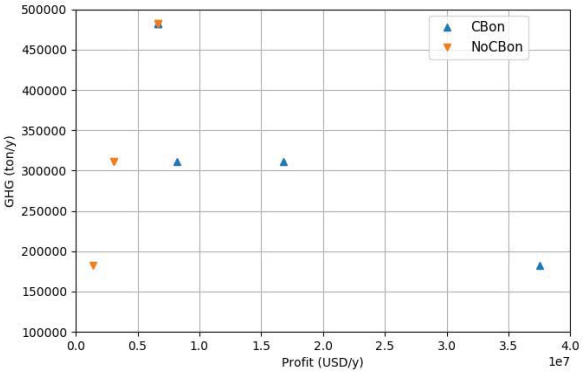


Fig. 4. Resultados del caso 2 para los diferentes valores de penalizaciones económicas usados.

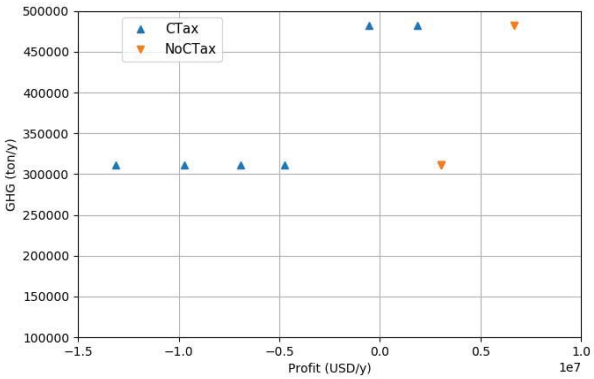
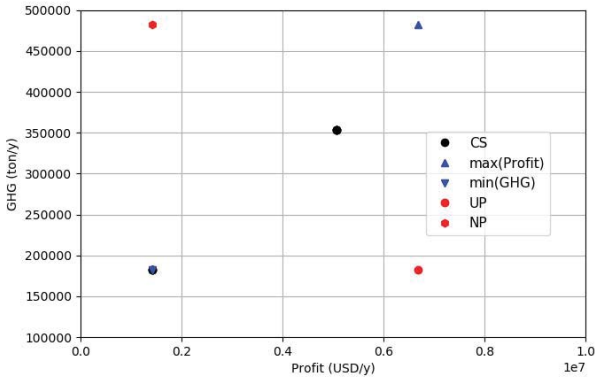


Fig. 5. Resultados de la solución compromiso..



En la Fig. 5 se encuentran los resultados de maximizar la solución compromiso asignando diferentes pesos a las emisiones y a las ganancias, es decir, maximizando la ecuación (28). Los puntos rojos y azules representan los resultados de referencia y los puntos negros representan la solución compromiso (CS). Se observa que la CS presenta una disminución del 26.7% con una disminución en las ganancias del 24.2%. Para alcanzar este porcentaje en la disminución de emisiones en el caso 1 se requiere un estímulo económico superior a 30 dólares por tonelada y en el caso 2 se requiere una penalización superior a los 25 dólares por tonelada. Cuando se empieza a dar mayor peso a la disminución de emisiones en la solución compromiso es posible alcanzar el mínimo de las emisiones sacrificando la ganancia. A pesar de ser este un escenario desalentador, económicamente hablando, resulta interesante compararlo con las soluciones del caso 1 y 2. En el caso 1 se requiere una bonificación económica muy elevada para llevar al mínimo las emisiones, lo parece difícil de alcanzar por la incertidumbre asociada al precio de las emisiones. En el caso 2 se registran pérdidas en lugar d ganancias lo que dificultaría bastante llevar a cabo proyectos de esta naturaleza para la mitigación del *flaring*.

VI. Conclusiones

El modelo que se presenta permite determinar el tamaño óptimo y las condiciones de operación de un sistema de cogeneración alimentado simultáneamente con gas natural y corrientes combustibles de desecho. Este modelo se aplicó a un caso de estudio para analizar el efecto que tiene la monetización de las emisiones en la factibilidad económica y en la disminución de emisiones, demostrando que la monetización no tiene el impacto que se esperaría ya que se requieren precios de emisiones muy elevados para tener un efecto significativo. El utilizar una solución compromiso como la que se presenta en este trabajo acerca la solución al punto utópico sacrificando ganancias pero exime a los proyectos que buscan reducir el *flaring* del panorama incierto que tienen los precios de las emisiones.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Referencias

[1] World Bank, IFC, and MIGA. “World Bank Group Climate Change Action Plan 2016–2020.” World Bank, Washington DC, 2016.

[2] K. Wang, N. C. Pereira, Y. T. Hung, Handbook of Environmental Engineering Vol. 1 Air Pollution Contro Engineering, Humana Press Inc, NY: 2004

[3] M. F. Farina, “Flare Gas Reduction”, General Electric Energy.

[4] I. O. Stanley, “Gas-to-Liquid Technology: Prospect for Natural Gas Utilization in Nigeria,” J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 1, pp. 190-194, 2009.

[5] D. Mourad, O. Ghazi, and B. Noureddine, “Recovery of flared gas through crude oil stabilization by a multi-staged separation with intermediate feeds: A case study,” Korean J. Chem. Eng., vol 26, pp. 1706-1716.

[6] M. F. Hasan., I. A. Karimi, and C. M. Avison, “Preliminary synthesis of fuel gas networks to conserve energy and preserve the environment,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 50, pp. 7414-7427.

[7] S. Kamrava, K. J. Gabriel, M. M. El-Halwagi, and F. T. Eljack, “Managing abnormal operation through process integration and cogeneration systems,” Clean Technol. Environ. Policy, vol. 17, pp. 119-128, 2015.

[8] M. K. Kazi, F. Mohammed, A. M. N. AlNouss, and F. Eljack, “Multi-objective optimization methodology to size cogeneration systems for managing flares from uncertain sources during abnormal process operations,” Comput. Chem. Eng., vol. 76, pp. 76-86, 2015.

[9] M. K. Kazi, F. Eljack, N. A. Elsayed, and M. M. El-Halwagi, “Integration of energy and wastewater treatment alternatives with process facilities to manage industrial flares during normal and abnormal operations: Multiobjective extendible optimization frame-work,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 55, pp. 2020-2034, 2016.

[10] J. Tovar-Facio, F. Eljack, J. M. Ponce-Ortega, and M. M. El Halwagi, “Optimal design of multiplant cogeneration systems with uncertain flaring and venting,” ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 5, pp. 675-688, 2017.

[11] M. Rahimpour, Z. Jamshidnejad, S. Jokar, G. Karimi, A. Ghorbani, A. Mohammadi, “A comparative study of three different methods for flare gas recovery of Asalooye Gas Refinery,” J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 4, pp. 17-28, 2012.

[12] H. Mohammad, A. Antin, and H. E. Mohammad, “Development and analysis of two novel methods for power generation from flare gas,” Appl. Therm. Eng., vol. 104, pp. 687-96, 2016.

[13] L. F. Fuentes- Cortes, M. Yan, J. M. Ponce-Ortega, G. Ruiz-Mercado, and V. M. Zavala, “Valuation of water and emissions in energy system,” Appl. Energy, in press.

[14] G. D. Ulrich and P. T. Vasudevan, “How to estimate utility costs,” Chem. Eng., vol. 113, pp. 66, 2006.

[15] J. Bruno, F. Fernandez, F. Castells, and I. Grossmann, “A rigorous MINLP model for the optimal synthesis and operation of utility plants,” Chem. Eng. Res. Des., vol. 76, pp. 246-258, 1998.

[16] A. Kossoy, G. Peszko, K. Oppermann, N. Prytz, N. Klein, K Blok, L. Lam, L. Wong, and B. Borkent “State and trends of carbon pricing,” World Bank: USA, 2015.

Selección de hongos celulolíticos nativos del Valle del Yaqui, para la producción de azúcares fermentables

R. B. Reyes Caro, S. R. Maldonado Bustamante, I. Mondaca Fernández, S. de los Santos Villalobos, M. M. Meza Montenegro, J.J. Balderas Cortés*
Dirección de Recursos Naturales, Instituto Tecnológico de Sonora, 5 de Febrero 818 Sur, Col. Centro
Ciudad Obregón, Sonora, 85000, México.
*iram.mondaca@itson.edu.mx

Resumen

La paja de trigo es un residuo lignocelulósico abundante en el Estado de Sonora, generando un problema de salud pública debido a su quema indiscriminada. En búsqueda de alternativas innovadoras se busca el desarrollo de productos biotecnológicos derivados de estos residuos, a través de la producción de azucares fermentables para la obtención de bioetanol. El objetivo de este trabajo fue el de seleccionar cepas con actividad celulolítica de 44 microorganismos de un cepario de hongos nativos del Valle del Yaqui, en un medio con carboximetilcelulosa, con apoyo de la técnica de rojo congo, para utilizarlos como biodegradadores de celulosa para la obtención de azucares fermentables. Se seleccionaron 11 cepas nativas con actividad celulolítica, por haber presentado un halo de color naranja claro alrededor del área de crecimiento de las cepas. Posteriormente se determinó el índice de potencia enzimático de las cepas seleccionadas, al comparar el halo de la actividad enzimática contra el área de crecimiento de cada cepa. Estos resultados demostraron el potencial celulolítico de cepas nativas del Valle del Yaqui, que ofrecen opciones para el aprovechamiento de residuos de cosechas, como la paja de trigo, estableciendo la posibilidad de tener nuevas materias primas, como azúcares reductores para procesos sustentables, con aplicaciones en la producción de sustancias de valor agregado o bioenergéticas como el etanol.

Keywords— ***Celulasas, paja de trigo, actividad celulolítica, hongos nativos, rojo congo.***

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se dispone de una gran cantidad de residuos agroindustriales conformados por biomasa lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina), que pueden ser aprovechados a través de tratamientos físicos, químicos o biológicos con la finalidad de obtener nuevas materias primas, a partir de un desecho agroindustrial, (1). Un residuo agroindustrial común en el estado de Sonora es la paja de trigo, siendo el estado el principal productor, con una aportación del 50% de la producción de trigo en México (2). El trigo genera un desarrollo favorable al sector alimenticio y económico produciendo ganancias de 4000-6000 MXN/tonelada (3). No obstante, cabe destacar que este cultivo genera en promedio 1.5 millones de toneladas de paja de trigo anuales para Sonora (4). Esto conlleva a problemas ecológicos y de salud pública debido a su quema indiscriminada, produciendo alrededor de 233 kilos de monóxidos de carbono por hectárea, ocasionando daños respiratorios a la salud humana (5). En la actualidad se emplean diferentes técnicas para el aprovechamiento de la paja de trigo, que demuestra un buen potencial para la obtención de glucosa y celobiosa, ya que este residuo agroindustrial está compuesto por 41% celulosa, 32% hemicelulosa, 15% lignina y 12 % cenizas (6). Para fines de este trabajo se propone evaluar y seleccionar las cepas nativas del Valle del Yaqui que presenten actividad celulolítica a través de la detección de la presencia de celulasas, utilizando el método del índice de potencia en un medio con carboximetilcelulosa, con apoyo de la técnica de rojo congo, para un aprovechamiento futuro que permita biodegradar la celulosa y generar la producción de azucares fermentables como búsqueda de un manejo adecuado de este residuo.

II. METODOLOGÍA

Las cepas nativas del Valle del Yaqui de la colección COLMENA (Colección de Microorganismos Edáficos y Endófitos Nativos) del Instituto Tecnológico de Sonora (tabla 1), fueron activadas y cultivadas en un medio de agar de dextrosa y papa a 30°C. La detección de la actividad enzimática se realizó en un medio especifico compuesto por 1.0 % peptona, 1.0 % carboximetilcelulosa (CMC), 0.2% K_2HPO_4, 1.5 % agar, 0.03 % $MgSO_4.7H_2O$ y 0.25 % NH_4Cl a 30°C (7). A los siete días de crecimiento, se utilizó la técnica del rojo congo para identificar los microorganismos capaces de degradar la celulosa. El cambio de coloración de rojo fuerte a naranja claro se presentó en 11 cepas de las 44 que fueron analizadas (tabla 2), permitiendo seleccionar cepas productoras de celulasas. Posteriormente se determinó el índice de potencia mediante una evaluación cuantitativa, inoculando una concentración de 10^6 esporas/ml en el centro

de cajas Petri conteniendo medio CMC y rojo congo A los siete días, utilizando fotografías procesadas con el programa ImageJ[4], se determinó el área de clarificación del halo de acción enzimática y el área de crecimiento de la colonia en las cepas que dieron positivo y se calculó su índice de potencia, el ensayo fue realizado con tres replicas independientes (8). Los resultados serán presentados con valores de media y desviación estándar agrupada (s agrupada). Se realizó la prueba de ANOVA simple con un valor P <0.05, análisis realizado en Statgraphics plus 5.1

.

Tabla 1. Hongos nativos del Valle del Yaqui

hongo	código	hongo	código
1	TRQ87	23	TSO48
2	TRQ93	24	TSO41
3	TSM36	25	TSO46A
4	TE1	26	TSO46B
5	TRM22	27	TSO44A
6	TRQ89	28	TSO44
7	TRQ98	29	TRQ94
8	TSM43	30	TRQ92
9	TSO38	31	TRQ96
10	TSO39	32	TRQ90
11	TSO42	33	TRQ88
12	TSO50	34	TRQ86
13	TSO54	35	TRQ84
14	TSQ32	36	TRQ53
15	TSQ33	37	TRQ79
16	TSM18	38	TRQ80
17	TSM32	39	TRO15
18	TSM35	40	TRO17
19	TRO20	41	TRO18
20	T8A	42	TRQ81
21	TSO53	43	TRQ82
22	TSO45	44	TRQ99

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la prueba cualitativa para la selección de hongos celulolíticos se empleó carboximetilcelulosa (CMC) con apoyo de la técnica de rojo congo, debido a que el rojo congo puede ser usado en los ensayos para evidenciar la hidrólisis de polisacáridos, debido a que el colorante forma complejos con las moléculas aún no hidrolizadas (celulosa), facilitando así la diferenciación entre microorganismos celulolíticos y no celulolíticos por la formación de zonas de aclaramiento de color naranja claro alrededor de las colonias, debido a la despolimerización en las cadenas de celulosa, actuando mayormente enzimas endoglucanasas, mientras que la solución salina (NaCl) ayuda a eluir el colorante de la zona de aclaramiento donde la celulosa ha sido degradada en azúcares simples por la actividad enzimática, (9).

Tabla 2. Evaluación cualitativa para la detección de celulasas de hongos nativos del Valle del Yaqui

hongos	replica1	replica2	replica3
TRQ87	+	+	+
TRQ93	+	+	+
TSM36	+	+	+
TE1	-	-	-
TRM22	-	-	-
TRQ89	-	-	-
TRQ98	-	-	-
TSM43	-	-	-
TSO38	-	-	-
TSO39	-	-	-
TSO42	+	+	+
TSO50	-	-	-
TSO54	+	+	+
TSQ32	-	-	-
TSQ33	-	-	-
TSM18	-	-	-
TSM32	-	-	-
TSM35	-	-	-
TRO20	-	-	-
T8A	-	-	-
TSO53	-	-	-
TSO45	+	+	+
TSO48	-	-	-
TSO41	-	-	-
TSO46A	-	-	-
TSO46B	-	-	-
TSO44A	-	-	-
TSO44	-	-	-
TRQ94	-	-	-
TRQ92	-	-	-
TRQ96	-	-	-
TRQ90	+	+	+
TRQ88	+	+	+
TRQ86	-	-	-
TRQ84	+	+	+
TRQ53	-	-	-
TRQ79	+	+	+
TRQ80	+	+	+
TRO15	-	-	-
TRO17	-	-	-
TRO18	-	-	-
TRQ81	-	-	-
TRQ82	-	-	-
TRQ99	-	-	-

a. (+) actividad positiva y (-) actividad negativa

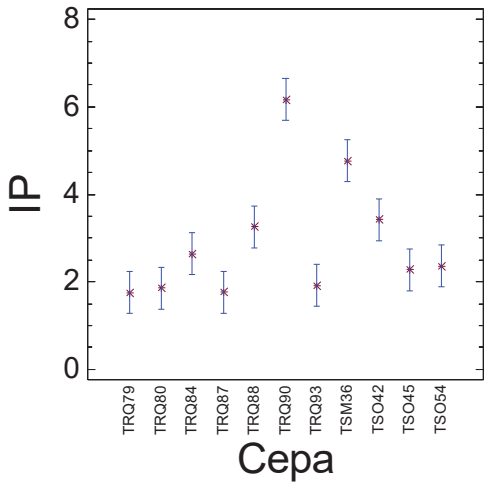
Las cepas que mostraron actividad de enzimas celulasas, fueron evaluadas para la seleccionar los mejores aislamientos productores de la enzima. Se utilizó como parámetro de selección los valores obtenidos en el cálculo del índice de potencia (IP) (Tabla 3), definido como la razón entre el área del crecimiento del halo de aclaramiento y el área de crecimiento de la colonia (8). La cepa con mayor índice de potencia fue la *TRQ90* presentando diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza del 95.0%, de entre las 11 cepas

fúngicas nativas del Valle del Yaqui seleccionadas anteriormente (fig. 1),

Tabla 3. Tabla de Medias para IP con 95.0 intervalos LSD

Cepa	Frec.	Media	(s agrupada)	Límite inf.	Límite sup.
TRQ79	3	1.74983	0.325532	1.27245	2.2272
TRQ80	3	1.85443	0.325532	1.37705	2.3318
TRQ84	3	2.64359	0.325532	2.16621	3.12097
TRQ87	3	1.76268	0.325532	1.2853	2.24005
TRQ88	3	3.25721	0.325532	2.77983	3.73459
TRQ90	3	6.16338	0.325532	5.68601	6.64076
TRQ93	3	1.91735	0.325532	1.43997	2.39473
TSM36	3	4.76592	0.325532	4.28854	5.2433
TSO42	3	3.41832	0.325532	2.94095	3.8957
TSO45	3	2.27664	0.325532	1.79926	2.75402

Figura 1. Prueba LSD Fisher al 95% de confianza de los índices de potencia de hongos nativos del Valle del Yaqui



De acuerdo con Barragán y colaboradores (10), se determinó que el índice de potencia es un método eficiente que nos permite realizar la selección de organismos celulolíticos, a la vez que cuantifica la actividad celulolítica de un microorganismo respecto a su crecimiento, de una manera relativamente sencilla y rápida.

IV. CONCLUSIÓN

En la región del Valle del Yaqui del estado de Sonora, existen hongos celulolíticos capaces de generar enzimas para la degradación de celulosa de paja de trigo, habiéndose elegido 11 cepas con este potencial, de entre las cuales destaca la cepa *TRQ90.*

V. AGRADECIMEINTOS

Al proyecto institucional ITSON- PROFAPI-2017-0090.

VI. BIBLIOGRAFÍA

1) Fengel, D. y Wegener, G. (1984). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter. Berlin.
2) Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, SAGARPA, (2011). Perspectivas de largo plazo para el sector agropecuario de México 2011-2020. Recopilado en abril del 2017: http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/estudios_economicos/escenariobase/perspectivalp_11-20.pdf.
3) Gobierno de la Republica, GOB, (2015). Panorama agroalimentario. Recopilado en abril del 2017: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/61954/Panorama_Agroalimentario_Trigo_2015.pdf
4) Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. SIAP, (2016). Infografías agroalimentarias 2016. Recopilado en abril del 2017: http://www.siap.gob.mx/cierre-de-laproduccion-agricola-por-estado/
5) Secretaria de Fomento Agropecuario, SFA, (2010). Estudios sobre la utilización de la paja de trigo. Recopilado en abril del 2017:http://www.nacionmulticultural.unam.mx/empresasindigenas/docs/1868.pdf
6) Saini, J., Saini, R. and Tewari, L. (2014). Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. 3 Biotech, 5(4), pp.337-353.
7) Gomashe, V., Gulhane, P. and Bezaar, P. (2013). Isolation and Screening of Cellulose Degrading Microbes from Nagpur Region Soil. Int. J. of Life Sciences, 1(4), pp.291-293.
8) Revuelta, B. (2013). Evaluación del potencial enzimático de macromicetos lignícolas del centro del estado de Veracruz. Licenciatura. Universidad Veracruzana (UV).
9) Ortiz Moreno, M. and Uribe velez, D. (2010). Nuevo método para la cuantificación de la actividad endoglucanasa basado en el complejo celulosa-rojo congo. ORINOQUIA, 15(1), pp.7-15.
10) Barragan, L., Hernández, R., Ordaz Hernández, A. and Ortega Sanchez, E. (2014). Criterios de seleccion de cepas fúngicas para la producción de proteasas termoestables por cultivo en medio sólido. Revista Iberoamericana de Ciencias, 6(1).

Determinación de la actividad catalítica de lipasas de Ricinus communis para la producción de biodiésel

A. González Rivas[b], M. Aguilera Flores[b], V. Ávila Vazquez[b], H.C. Correa Aguado[a]*
Departamento de [a]Ciencias Básicas y [b]Bioingeniería
Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ), Instituto Politécnico Nacional
Zacatecas, Zac., México
hcca20@hotmail.com

***Resumen*— Las lipasas (triacilglicerol acilhidrolasas, EC 3.1.1.3) han sido utilizadas en diversos métodos sintéticos e hidrolíticos, su especial aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica y recientemente en la de biocombustibles hace de ellas un grupo enzimático muy importante. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica e hidrolítica de lipasas obtenidas de tres variedades de semillas de higuerilla (*Ricinus communis*) y se determinó la influencia en el estado de maduración de las semillas respecto a su actividad catalítica sobre tres sustratos: aceite de oliva comercial, aceite de ricino comercial y aceite crudo extraído de semilla de higuerilla con el fin de estimar su potencial biocatalizador en la síntesis de biodiesel. Se identificaron y recolectaron semillas de cuatro variedades de higuerilla silvestre (*Ricinus communis*) y se obtuvo el extracto en polvo de lipasas utilizando acetona como solvente. Además, se realizó una extracción Soxhlet de aceite de higuerilla y finalmente se determinó la actividad catalítica e hidrolítica mediante método volumétrico. Las mayores actividades se encontraron en la variedad "Tallo rojo cenizo con fruto verde cenizo" con actividad de 72 ± 4.2 U utilizando aceite de oliva como sustrato; 70 ± 3 U con aceite de higuerilla y 158 ± 5 U sobre aceite de ricino comercial. En la actividad hidrolítica se obtuvieron porcentajes de hidrólisis del 95-100% para todos los sustratos y con todas variedades evaluadas. Lo anterior indica que la aplicación de lipasas de higuerilla silvestre resulta una alternativa muy atractiva para su uso como biocatalizador para la producción de ácidos grasos concentrados, así como su uso posterior en síntesis de biodiesel.**

***Keywords*—actividad hidrolítica; enzimas; higuerilla.**

I. INTRODUCCIÓN

Frente a la crisis ambiental y energética que vive México y el mundo actualmente, diversas medidas se han implementado para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) generados en su mayoría, por combustión de energías fósiles. Dentro de estas medidas, se incluye la producción y utilización energías alternas (biocombustibles) como el bioetanol y el biodiésel, ambos han mostrado la cualidad de emitir considerablemente menor cantidad de contaminantes [1]. La producción de biodiesel, por vía química, implica catálisis ácida o básica, homogénea o heterogénea, sin embargo; éstas son altamente costosas, las temperaturas de reacción son altas y se generan contaminantes y subproductos indeseables [2] [3]. Por otro lado, la vía enzimática tiene enormes ventajas en la producción de biocombustibles como la simplicidad del proceso, condiciones de reacción moderadas, estereoespecificidad, baja energía requerida, fácil separación de los reactantes y productos, esto hace de ellas un campo muy atractivo para su estudio y aplicación [4].

Las enzimas de tipo lipasas (triacilglicerol acilhidrolasas E.C. 3.1.1.3), carboxilesterasas, son comúnmente utilizadas para la producción de biocombustibles, cuya función biológica es catalizar la hidrólisis de moléculas de triacilglicerol [5], en el rubro bioenergético, tienen una extensa aplicación, especialmente en la producción de biodiésel, la cual se ha incrementado significativamente en la última década debido a la necesidad de combustibles alternativos caracterizados por su biodegradabilidad, baja toxicidad y sostenibilidad [6]. Debido a estas características únicas, las lipasas presentan ventajas determinantes comparadas con los métodos clásicos de catálisis, además, la biocatálisis puede ser aplicada sobre grasas y aceites en reacciones de interesterificación, transesterificación, hidrólisis, alcoholisis, acidólisis y esterificación [7].

Las lipasas se obtienen de tres fuentes naturales: animal, vegetal y a partir de microorganismos (bacterias y hongos), estos últimos han recibido mayor atención debido a sus interesantes peculiaridades, como estabilidad en disolventes orgánicos, bajo costo y facilidad de purificación [8]. No obstante, la utilización y aplicación de lipasas derivadas de microorganismos sigue limitada a las condiciones y costes de su producción como tipos de cultivo, composición del medio y diseño de biorreactores.

En el reino vegetal las lipasas están ampliamente distribuidas, principalmente las semillas son particularmente ricas en estas enzimas. Bamann y Ullman, investigaron semillas de una amplia variedad de plantas, y encontraron que el mayor contenido de lipasas se encuentra en las familias *Euphorbiaceae*, *Ranunculaceae* y *Papaveraceae* [9]. Las lipasas, se encuentran en semillas oleaginosas y en cereales tales como canola (*Brassica napus*), avena (*Avena sativa*), maní (*Arachis hypogaea*), entre otros [10]. En su mayoría, la actividad enzimática se encuentra solamente en semillas germinadas, sin embargo; existen casos en donde semillas en estado de anabiosis poseen lipasas con actividad catalítica, tal es el caso de la semilla de higuerilla (*Ricinus communis* L.) que a pesar de ser considerada como maleza, ha sido utilizada en múltiples

ocasiones con fines de extracción de aceite para su uso comercial [11-12]. Recientemente, estas enzimas han llamado la atención en procesos de biocatálisis por el hecho de que están ampliamente disponibles sin ningún requerimiento tecnológico genético-molecular para producirlas. Además, estas lipasas han sido descritas con gran potencial biocatalizador en reacciones de esterificación de ácidos grasos con glicerol [9] o en la hidrólisis de aceites de canola, soya, palma y oliva [10-12].

Lipasas utilizadas a nivel industrial o en planta piloto, son casi exclusivamente de origen microbiano. Comparadas con su contraparte, hasta ahora, el uso de lipasas vegetales no está tan desarrollado, sin embargo, estas enzimas muestran ventajas sobre las de origen animal o microbiana debido a su gran disponibilidad, bajo costo, su facilidad de purificación y su particular e inusual tiposelectividad [13]. Por lo tanto, es necesario estudiar y explotar todas las posibilidades en el uso y aplicación de lipasas vegetales como fuentes renovables de biocatalizadores.

II. Metodología

A. Recolección e identificación de plantas y semillas de higuerilla

Plantas y semillas de higuerilla (*Ricinus communis* L.) fueron recolectadas entre los meses de septiembre y octubre en el municipio de Tlaltenango, Zacatecas, en los puntos con coordenadas (674999.14, 2409968.80) y (674648.04, 2409595.31) UTM 13Q. La identificación de la especie se llevó a cabo en el herbario de la Universidad Autónoma de Aguascalientes (UAA). Se recolectaron los racimos que contenían las semillas de los frutos maduros e inmaduros de las plantas no infestadas o dañadas. Posteriormente, las semillas inmaduras se sometieron a un proceso de secado al sol durante 5 días con el fin de obtener semillas llenas y bien desarrolladas de color marrón con sobresaltos oscuros. La clasificación de las diferentes variedades de plantas y semillas se realizó de acuerdo a la "Guía técnica para la descripción varietal de Higuerilla (*Ricinus communis* L.)" [14] y se resumieron en la siguiente manera: Variedad 1: tallo rojo con fruto verde (TRFV). Variedad 2: tallo verde con fruto verde (TVFV). Variedad 3: tallo rojo cenizo con fruto verde cenizo (TRCFVC).

B. Extracción de aceite de semilla de higuerilla

Se removió manualmente la cápsula envolvente de la semilla para obtener el endosperma. El endoesperma (20 g) se trituró y se colocó en un extractor tipo Soxhlet con 150 mL de hexano por cuatro horas a reflujo. Se retiró el exceso de disolvente en un rotavapor y la mezcla obtenida se decantó y se filtró a vacío. El líquido filtrado (aceite crudo de semilla de higuerilla) se utilizó como sustrato en las pruebas de la actividad enzimática.

C. Obtención del extracto en polvo de lipasa de semillas de higuerilla.

Se removió manualmente la cápsula envolvente de la semilla para obtener el endosperma. El endoesperma (20 g) se trituró y se pulverizó mecánicamente con acetona (25 mL) durante 10 minutos a 4 °C ± 1 °C. Enseguida, la muestra se mezcló con acetona fría (relación 1:5 p/v) y se agitó magnéticamente durante 10 minutos a 4 °C ± 1 °C de acuerdo a la metodología propuesta por Pierozan [15]. Posteriormente, la suspensión se filtró al vacío a través de un embudo Büchner y se lavó con acetona (3 x 5 mL). Enseguida, se evaporó el disolvente en un rotavapor y el extracto en polvo resultante se tamizó para obtener partículas con tamaños inferiores a 250 µm. El producto obtenido se utilizó como extracto en polvo de lipasa para la hidrólisis de aceites vegetales.

Tabla 1

Ácido Graso	Composición de los aceites vegetales utilizados en este trabajo	
	Composición (% Peso)	
	Oliva Comercial	Ricino Comercial
Palmítico ($C_{16:0}$)	11.4	0.46
Palmitoléico ($C_{16:1}$)	0.65	-
Esteárico ($C_{18:0}$)	2.60	0.50
Oléico ($C_{18:1}$)	80.6	2.28
Linoléico ($C_{18:2}$)	4.20	0.61
Linolenico ($C_{18:3}$)	0.60	0.30
Araquidónico ($C_{20:0}$)	0.20	-
Ricinoleico ($C_{18:1}$)	-	81.94
Dihidroxiesteárico	-	0.24
Masa molecular Promedio (g mol^{-1})	279.6	298.5

D. Determinación de actividad enzimática

La actividad hidrolítica del extracto en polvo de lipasa se determinó por hidrólisis de aceites emulsionados, de acuerdo con la metodología descrita por Soares et al. [16] y modificada por Avelar et al. [17]. El sustrato se preparó mezclando 50 g de aceites vegetales (oliva comercial, y aceite de higuerilla crudo) con 150 g de solución de goma arábiga (30 g/L). La mezcla de reacción con 5 mL de emulsión, 5 mL de tampón de fosfatos 100 mmol (pH 7.0) y 0.1 g de extracto en polvo de lipasa se incubó durante 5 min a 37ºC. La reacción se detuvo por adición de 10 ml de etanol 96 %. Los ácidos grasos formados se titularon con solución de hidróxido de sodio (NaOH) 20 mmol en presencia de fenolftaleína como indicador. Una unidad (U) de actividad enzimática fue definida como la cantidad de enzima que libera 1 µmol de ácido graso libre por minuto bajo las condiciones del ensayo.

E. Hidrólisis enzimática de aceites vegetales

En matraces Erlenmeyer de 250 mL se adicionaron 5 g de aceite vegetal (aceite de oliva comercial, aceite de ricino comercial o aceite crudo de higuerilla), 45 mL de tampón de acetato 100 mmol L^{-1} (pH 4.5) y 1 g de extracto en polvo de lipasa. La mezcla se agitó en un agitador magnético a una velocidad constante de 1000 rpm a temperatura ambiente durante un tiempo máximo de reacción de 3.5 h. Se tomaron alícuotas (1 g) de la mezcla a intervalos de 30 min para monitorear el avance de la reacción. El producto se tituló con hidróxido de sodio (NaOH) 20 mmol en presencia de fenolftaleína como indicador. El grado de hidrólisis fue definido

como el porcentaje en peso de ácidos grasos libres (AAG's) en la muestra divididos por la cantidad máxima teórica (1).

$$\% \text{ de Hidrólisis} = \frac{V_{NaOH} \times 10^{-3} \times M_{NaOH} \times MM}{Wt \times f} \quad (1)$$

Donde V es el volumen de hidróxido de sodio (NaOH) gastado en la titulación; M es la concentración del NaOH (20 mmol L^{-1}); MM (tabla 1) es el promedio de la masa molecular de los ácidos grasos para cada aceite vegetal; Wt es el peso de la muestra tomados y f es la fracción de aceite al inicio de la reacción [18].

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. *Extracción de aceite*

El porcentaje obtenido de aceite de semilla de higuerilla fue de 52.5 % ± 5.6, este valor se encuentra dentro de los parámetros encontrados en la literatura (30 - 55 %) [19]. El alto rendimiento obtenido puede ser resultado de los factores ambientales que favorecen el crecimiento y productividad de la semilla [20], además, es posible incrementar la cantidad de aceite mediante extracciones sucesivas.

B. *Determinación de la Actividad catalítica sobre diferentes sustratos*

La actividad catalítica del extracto en polvo de lipasa fue determinada en cada una de las variedades de semillas recolectadas TRFV, TVFV, y TRCFVC sobre tres aceites vegetales emulsionados con una solución de goma arábiga, aceite de oliva comercial, aceite de ricino y aceite de higuerilla crudo (sin refinar). Simultáneamente, se evaluó la actividad catalítica de las semillas recolectadas en un estado de maduración completo, frutos "secos" y en una maduración incompleta, frutos "verdes".

Las lipasas de la variedad TRCFVC, mostraron una mayor actividad catalítica sobre los tres sustrato analizados (tabla 2). En el aceite de ricino se obtuvo una actividad de 158 ± 5 U; sobre el aceite de oliva presentaron 72 ± 4 U y sobre el aceite crudo de higuerilla la actividad fue de 70 ± 3 U. Según Avelar et al. [17], los valores para la catálisis de lipasas de semilla de higuerilla sobre aceite de oliva fueron de 61.1 ± 4.5 U. Se han utilizado lipasas de semilla de higuerilla inmovilizadas con membranas sobre aceite de oliva y aceite de higuerilla, sus resultados son bajos comparados con los nuestros, ellos obtuvieron respectivamente 62.11 U y tan sólo 38 U de actividad catalítica [21].

En la evaluación de presencia/actividad enzimática en frutos de higuerilla recolectadas maduras e inmaduras, los datos revelaron que la recolección del fruto maduro, tuvo ligeramente mayor actividad catalítica sobre el desempeño de un fruto inmaduro (tabla 2), sin embargo, estas diferencias no se consideran determinantes.

C. *Hidrólisis enzimática de aceites vegetales por lipasas de higuerilla*

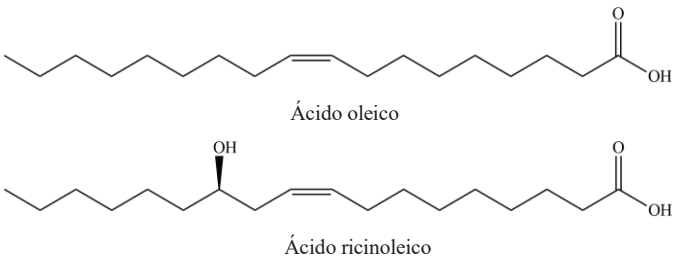
Las reacciones de hidrólisis de los tres aceites (oliva, ricino y crudo de higuerilla) se llevaron a cabo bajo un pH óptimo de 4.5 determinado por Santos et al. [22].

Tabla 2

Variedad de Higuerilla (*Ricinus communis L.*)	Actividad catalítica del extracto en polvo de lipasas de semilla de higuerilla		
	Aceite de Oliva (U)	Aceite de Ricino (U)	Aceite de Higuerilla crudo (U)
TRFV	45 ± 4	96 ± 4	46 ± 5
TVFV	65 ± 6	117 ± 1	59 ± 5
TRCFVC	72 ± 4.2	158 ± 5	70 ± 3
Frutos "secos"	71 ± 5.5	60 ± 6	46 ± 5
Frutos "verdes"	70 ± 5	55 ± 5	30 ± 8

De acuerdo a la tabla 3 el porcentaje de hidrólisis llegó al 100 % en una rango de 2.5-3.5 h para todas variedades. La variedad TRCFVC que mostró anteriormente una mayor actividad catalítica, fue una de las variedades que alcanzó la hidrólisis total de ácidos grasos (AG's) entre 2.5-3.5 h para todos los aceites evaluados. El tipo de aceite, y en consecuencia, la composición del mismo, no muestra una fuerte influencia en el porciento de hidrólisis, sin embargo; el tiempo requerido para llegar a la conversión total es en general mayor en el aceite de oliva que en los de ricino y de higuerilla crudo. En el aceite de higuerilla crudo y en el de ricino, la hidrólisis total se llevó a cabo en su mayoría en tiempos de 2.5 h mientras que en el de oliva, la mayor parte fue dentro de las 3.5 h. Este comportamiento se puede atribuir a la estereo-especificidad de las enzimas sobre sus sustratos, el ácido oleico, componente principal del aceite de oliva, contiene en su estructura una insaturación *cis*, mientras que el ácido ricinoléico posee una insaturación *cis* con un grupo hidroxilo en el carbono 12 el cual puede ayudar a la enzima a anclarse y ejercer su actividad catalítica [23].

Fig. 1. Estructuras químicas del ácido oleico y ácido ricinoleico.



La extracción e hidrólisis de aceites vegetales, y principalmente del aceite de ricino, ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de varios productos con aplicación en el área farmacéutica y recientemente, para la obtención de biocombustibles [24]. Diferentes técnicas hidrolíticas han sido utilizadas para estos propósitos, sin embargo, en algunas las condiciones de reacción son fuertes, otras son costosas e incluso los rendimientos son bajos comparados con los nuestros.

Hidrólisis de aceite de ricino en presencia de un catalizador de transferencia de fase como bromuro de cetil trimetil amonio, cloruro de bencil trietil amonio o bromuro de tetrabutil amonio en solución alcalina alcanzaron porcentajes de hidrólisis de 57-94 % [25]. En otro estudio, en una catálisis heterogénea ácida para la hidrólisis de aceite de ricino con óxido de niobio, la hidrólisis fue total, sin embargo; utilizaron condiciones de reacción muy fuertes con temperaturas de 250-300 °C [26], aunado a esto, el costo del proceso y la dificultad en la purificación del producto, hace de la catálisis enzimática más viable para su uso,

Finalmente, diversas catálisis enzimáticas se han llevado a cabo para la hidrólisis de aceites, en una de ellas, utilizaron lipasas de *Candida rugosa* para hidrolizar aceite de higuerilla, sus resultados mostraron valores máximos de 58 % con tiempos de reacción de 6 h con emulsificante y de 47 % sin emulsificante [24].

IV. CONCLUSIÓN

La máxima actividad catalítica del extracto en polvo de lipasa sobre tres aceites vegetales fue de la variedad TRCFVC con 72 ± 4.2, 158 ± 5 y 70 ± 3 U sobre aceite de oliva, aceite de ricino y aceite crudo de higuerilla, respectivamente. La hidrólisis enzimática para los tres sustratos presentó excelentes porcentajes de conversión (100 %), el tiempo de conversión fue mejor para la variedad TRCFVC (2.5 h). El estado de maduración del fruto no tiene una influencia importante sobre la actividad catalítica e hidrolítica enzimática por lo que se pueden recolectar los frutos en cualquier estado de maduración. Las lipasas derivadas de la semilla de higuerilla (*Ricinnus communis* L.) tienen un gran potencial para ser utilizadas como biocatalizadores en la producción de biodiesel ya que llevan a cabo eficientemente la hidrólisis de ácidos grasos. La variedad TRCFVC mostró un mejor desempeño sobre las demás variedades por lo que las lipasas de sus semillas pueden ser la primer opción como biocatalizadores en la síntesis de biodiesel.

REFERENCIAS

[1] Demirbas A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. Applied Energy. 2009, 86, pp. 108–117

[2] Talha N. S. and Sulaiman S. Overview of catalysts in biodiesel production. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016, pp. 439-448

[3] A.P. Singh Chouhan, A.K. Sarma. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011, pp. 4378-4399.

[4] Gandhi NN. Applications of Lipase. J. Am. Oil Chem. Soc. 1997, pp. 621–34.

[5] Kulkarni, S. R., and Pandit, A. (2004). Enzymatic hydrolisis of castor oil: An approach for rate enhacement and enzyme economy. Indian Journal of Biotechnology, 241-245J. Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68-73.

[6] Colla, L. M.; Rizzardi, J.; Pinto, M. H.; Reinehr, C. O.; Bertolin, T. E.; Vieira, C. J. A. Simultaneous production of lipases and biosurfactants by submerged and solid-state bioprocesses. Bioresource Technology, 2010 v. 101, n. 21, p. 8308-8314,.

[7] R. M. M. Diks, J. A. Bosley: The exploitation of lipase selectivities for the production of acylglycerols. In: Enzymes in Lipid modification. Eds. U. Bornscheuer, Wiley-VCH, Weinheim (Germany) 2000, pp. 3-22

[8] Salihu, A., Zahangir, A. M., AbdulKarim, M. I., and Salleh, H. M. (2011). Lipase production: An insight in the utilization of renewable agricultural residues. Resources, Conservation and Recycling, 36-44.

[9] Edward J. Barron: Plant Lipases. In: Modern Methods of Plant Analysis. Ed. Springer Berlin Heidelberg

[10] M. Tüter: Castor bean lipase as a biocatalyst in the esterification of fatty acids to glycerol. J. Am. Oil Chem. Soc. 1998, pp. 417-420.

[11] Avelar, M., Cassimiro, D., Sandos, K., Domingues, R. C., F. de Castro, H., and Mendes, A. (2013). Hydrolysis of vegetable oils catalyzed by lipase extract powder from dormant castor bean seeds. Industrial Crops and Products, 2013, pp.452-458.

[12] Kádima C. Santosa, et al. Characterization of the catalytic properties of lipases from plant seedsfor the production of concentrated fatty acids from differentvegetable oils. Industrial Crops and Products, 2013, pp. 462-470.

[13] Villeneuve P., Plant lipases and their applications in oils and fats modification. Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2003, pp. 308–317.

[14] Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA), Servicio Nacional de Inspección y Dertificación de Semillas (SNICS). Guía técnica para la descripción varietal de Higuerilla (*Ricinus communis* L.). México 2014.

[15] Pierozan, M.K., Costa, R.J., Antunes, O.A.C., Oestreicher, E.G., Oliveira, J.V., Cansian, R.L., Treichel, H., Oliveira, D., Optimization of extraction of lipase fromwheat seeds (*Triticum aestivum*) by response surface methodology. J. Agric. Food Chem. 2009. 57, pp. 9716–9721

[16] Soares, C.M.F., Castro, H.F., Zanin, G.M., Moraes, F.F.,. Characterization and utilization of Candida rugosa lipase immobilized on controlled pore silica. Appl. Biochem. Biotechnol. 1999, 77/79, pp. 745–757.

[17] Avelar, M.H.M., Cassimiro, D.M.J., Santos, K.C., Domingues, R.C.C., Castro, H.F., Mendes, A.A. Hydrolysis of vegetable oils catalyzed by lipase extractpowder from dormant castor bean seeds. Ind. Crops Prod. 2013, 44, pp. 452–458.

[18] Rooney, D., Weatherley, L.R.,. The effect of reaction conditions upon lipase catalyzed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid–liquid reactor. Process Biochem. 2001, 36, pp. 947–953

[19] Olaoye J.O. Some physical properties of castor oil relevant to design of processing equipment. Journal of Agricultural Engineering research 2000, 77, pp. 113 – 118

[20] Instituto Nacional de Investigadores Forestales, A. y. (2009). Potenciales productivos de Higuerilla por municipio. Retrieved from http://www.bioenergeticos.gob.mx/wp-content/uploads/2015/08/MAPA-DE-POTENCIALES-PRODUCTIVOS-DE-HIGUERILLA.pdf

[21] S. Gupta, P. Ingole, K. Singh, A. Bhattacharya Journal of Applied Polymer Science, 2012,124, E17–E26.

[22] Santos, K., Cassimiro, D., Avelar, M., Hirata, D., de Castro, H., Fernández, R., Mendes, A. Characterization of the catalytic properties of lipases from plant seeds for the production of concentrated fatty acids from different vegetable oils. Industrial Crops and Products, 2013, pp462-470. from different vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, 2013, pp. 462-470

[23] Akensson, B., Gronowitz, S., Herslof, B., Michelsen, P., Olivecrona, T., Lipids, 1983, 4, pp. 313-317

[24] V. S. Gamayurova, M. E. Zinov'eva, H. T. T. Tran. Features of the Enzymatic Hydrolysis of Castor Oil. Catalysis in Industry, 2013, Vol. 5, No. 3, pp. 269–273

[25] Entezari, M. H., Keshavrzi, A. Phase-transfer and ultrasonic waves II: saponification of vegetable oil. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 8, pp. 213-216.

[26] Rocha, L. L., Ramos L. D., Furtado, N. C., Taft, C. A., Aranda A. G. Niobium Oxide catalyst: Hydrolysis and Esterification. Letters in organic Chemistry. 2010, 7, pp. 571-578.

Modelado de un proceso de desalinización de agua de mar con energía solar concentrada

Valle-Hernandez J., Roman-Aguilar R.
Escuela Superior de Apan
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Apan, Hidalgo, México
julio_valle@uaeh.edu.mx

Nieto-Peña A., Morales-Ortega E.E.
Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo
Pachuca, Hidalgo, México
alenp28@hotmail.com

***Resumen*— Actualmente se estima que una quinta parte de la población mundial no dispone de agua de calidad para su consumo, y esta proporción tiende a crecer por el aumento de población en muchos países. Una solución para la escasez de agua podría ser la desalinización del agua de mar. No obstante hoy en día, tanto desde el punto de vista económico como ambiental, sólo en situaciones especiales se ha justificado la instalación de plantas desalinizadoras. El impacto negativo al ambiente que tendría el uso de combustibles de origen fósil para el proceso, así como el costo económico asociado a la compra de éstos, hace atractivamente sustentable la propuesta de utilizar energía solar como fuente de calor en los procesos de desalinización. En el presente trabajo se muestra el modelado y análisis energético de un proceso de desalinización de agua de mar utilizando energía solar. El proceso de desalinización propuesto para el análisis, a partir de sus características de operación, es el de Destilación Multi-Etapa (MED, por sus siglas en ingles). El proceso MED utilizará como fuente de energía, para el proceso de evaporización súbita, el calor generado por un sistema de concentración solar. El proceso de destilación requiere vapor saturado a baja presión el cual podemos obtener por medio de un intercambiador de calor, aprovechando la energía termosolar, donde las relativas bajas temperaturas con que opera el proceso hacen a los sistemas de concentración solar idóneos para la desalinización de agua. En el trabajo se presenta el modelado matemático de un proceso MED de cinco etapas acoplado a un sistema de concentración solar, el cual se obtuvo mediante balances de masa y de energía en cada uno de las etapas. Como resultado se presenta el análisis energético global del sistema, considerando cada una de las etapas de destilación por separado, estimando el número de concentradores solares requeridos por litro de agua desalada.**

***Keywords*—Concentrador solar; desalinización de agua; proceso MED.**

I. INTRODUCCIÓN

Desde los tiempos prehistóricos, los problemas suscitados por la cantidad y la calidad del agua fueron de solución imprescindible para la existencia de las agrupaciones humanas. Sin embargo, en la actualidad se estima que una quinta parte de la población mundial no dispone de agua para el consumo en buenas condiciones y esta proporción tiende a crecer por el aumento de población en muchos países [1].

Una solución para la escasez de agua podría ser la desalinización del agua de mar mediante la instalación de plantas desalinizadoras. Sin embargo, la desalinización es un proceso sumamente caro debido a la gran cantidad de energía necesaria para llevar a cabo el proceso. Es por ello que hasta la década de los 80´s la tecnología de desalinización era considerada poco conveniente en términos generales. Pero bajo las circunstancias actuales y gracias a los considerables avances tecnológicos, ahora es una opción importante para combatir el problema de escasez de agua.

Existen diferentes métodos para la desalinización de agua de mar, entre los más usados se encuentran los que se basan en procesos térmicos y los que utilizan procesos mecánicos en la generación de agua dulce. Los que se emplean procesos mecánicos consumen cantidades elevadas de electricidad, mientras que los térmicos requieren de una fuente de calor constante. Ahora bien, dentro de los procesos térmicos se encuentra el proceso de Destilación Multi-Efecto MED), este tipo de proceso de destilación con múltiples etapa requiere de una fuente térmica para la generación de vapor en cada una de las etapas, esta demanda de energía para la evaporización puede solventarse mediante el uso de calor residual de procesos o bien con energía solar.

La desalinización por medio de energía solar se ha considerado como una opción viable para la producción de agua potable, debido principalmente a su disponibilidad y a que no emite gases de efecto invernadero, siendo amigable con el ambiente. El uso de energía solar para la desalinización de agua marina no es una técnica reciente, desde la época del Renacimiento algunos alquimistas árabes desalinizaban el agua de mar haciendo uso de la energía solar, pero actualmente debido a la problemática existente y a la necesidad de cubrir la demanda de agua en un futuro se ha impulsado la mejora en los procesos de desalinización de agua y la diversificación de estos con energía solar [2].

En el presente trabajo se muestra el modelado y análisis energético de un proceso de desalinización de agua de mar, tipo MED, utilizando energía solar.

II. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

En el proceso MED, el agua de mar es calentada hasta evaporarse y subsecuentemente condensarse. La energía térmica requerida para esta destilación es suministrada por vapor saturado a baja presión, el cual se produce por medio del calor proveniente de un sistema de concentración solar.

La cantidad y calidad del vapor, requerido para producir una determinada cantidad de agua pura, dependerá de la temperatura del agua de mar y de la temperatura máxima de la salmuera resultante.

En la figura 1 se muestra el diagrama esquemático del proceso MED a modelar, el cual utiliza tubos de evaporización horizontales. En cada etapa MED el vapor generado durante el proceso transfiere calor por medio de un condensador tubular al tanque de evaporación de salmuera.

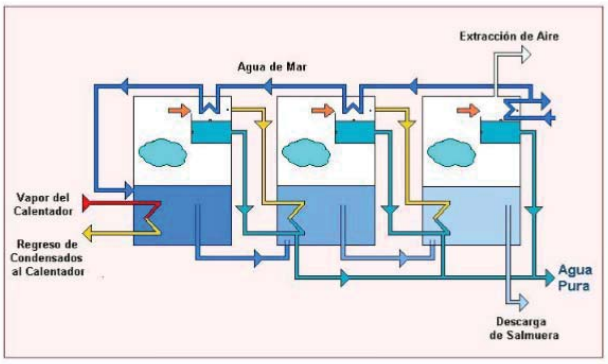


Fig. 1 Proceso de destilación MED

El proceso de destilación es repetido sucesivamente en cada etapa del sistema, esto origina que haya una progresiva pérdida de presión y temperatura en el sistema por lo que la última etapa del proceso tendrá la presión y la temperatura más baja. El agua que se evapora de los tanques de salmuera es condensada por la misma agua de mar que se va a desalar, la cual circula por los tubos condensadores en cada etapa. El condensado final de la destilación, colectado en todas las etapas, constituye la producción de agua desalada.

III. ACOPLAMIENTO DEL PROCESO MED AL SISTEMA DE CONCENTRADORES SOLARES

La planta de desalinización MED utiliza vapor a alta presión para llevar a cabo el proceso de destilación. El vapor utilizado por la desalinizadora es alimentado directamente por un sistema de concentración solar, en el cual la radiación solar es captada por medio de colectores cilindro-parabólicos que mediante de un intercambiador de calor de placas planas transfiere la energía hacia el circuito de alimentación. Este circuito cuenta con un tanque de acumulación de energía, que permitirá la operación nocturna de la planta. El flujo de agua que sale del tanque de acumulación, a unos 130° C aproximadamente, transfiere calor sensible al primer efecto de la planta MED permitiendo así la operación de ésta. Como fuente de respaldo se podría tener una caldera que permita la operación continua de la planta en caso que el recurso solar no sea suficiente. En la figura 2 se muestra el acoplamiento entre el sistema de concentración solar y el proceso MED.

IV. METODOLOGIA PARA EL MODELADO

El desarrollo del modelo matemático para el sistema de desalinización de agua de mar con energía solar concentrada se realizó siguiendo la siguiente metodología:

a) Se identifican los principales fenómenos físicos que se llevan a cabo en el proceso.
b) Se establecen las ecuaciones diferenciales que representan la dinámica de los fenómenos físicos de los componentes a modelar.
c) Se obtienen las propiedades termodinámicas y físicas de los flujos y elementos a modelar, a través de datos teóricos o mediante ecuaciones matemáticas.
d) Se desarrollan cada uno de los modelos de los sistemas; proceso MED y sistema de concentración solar.
e) Realización de pruebas individuales a cada modelo.
f) Integración de componentes de cada sistema.
g) Realización de pruebas al sistema integrado.
h) Análisis de resultados.

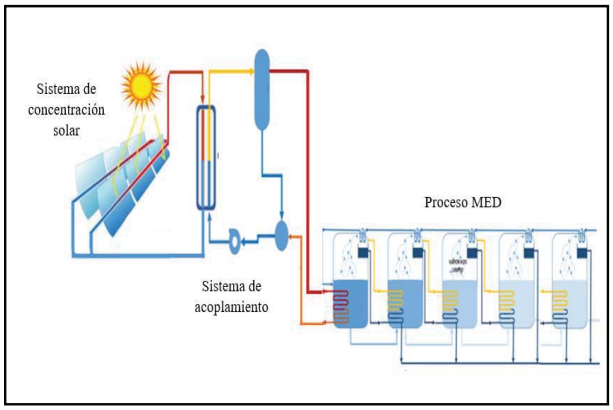


Fig. 2 Acoplamiento proceso MED-campo Solar

V. MODELOS MATEMÁTICOS

Los modelos matemáticos tienen como objetivo representar la dinámica del proceso MED; mostrar su funcionamiento y determinar cómo responde el sistema a condiciones transitorias de encendido y apagado de la planta, a cambios graduales en parámetros importantes y a situaciones inusuales.

Los modelos considerados son puramente analíticos; derivados de principios básicos de balances de masa, momento y energía aplicados al proceso y sus subsistemas. En los modelos se incluyen correlaciones para coeficientes de transferencia de calor y propiedades termodinámicas del agua pura y salina.

A. Modelado de la Interfaz Concentración Solar-Proceso MED.

La interfaz que acopla el sistema de concentradores solares a la planta de desalinización (Figura 2) conforma un lazo cerrado que utiliza agua pura como fluido de trabajo. Las condiciones termodinámicas de entrada al tanque flash, la

presión dentro de éste y el grado de equilibrio logrado, determinan el comportamiento de la interfaz. Para el modelado del sistema suponemos que el contenido del tanque flash está bien mezclado y térmicamente aislado, la inercia térmica de su estructura metálica es despreciada y las temperaturas de la fase líquida y de vapor son constantes [4]. En la figura 3 se muestra el diagrama de las variables que interactúan en el tanque flash y en la Tabla 1 se especifica cada una de estas ellas.

Tabla 1

Variables que interactúan en la dinámica del tanque flash	
$\dot{m}_a$	Flujo de alimentación al tanque flash
P_a	Presión del flujo de alimentación
T_a	Temperatura del flujo de alimentación
H_a	Entalpía del flujo de alimentación
M_v	Masa del vapor de agua
E_v	Energía del vapor de agua
P_v	Presión del vapor de agua
P_{sv}	Presión del vapor de agua a la salida
$\dot{m}_{SV}$	Flujo de vapor de agua a la salida
H_{sv}	Entalpía del vapor de agua
L	Altura del tanque
H	Altura de la fase liquida
T	Temperatura en el tanque
M_l	Masa del agua liquida
P_l	Presión del agua liquida
E_l	Energía del agua liquida
P_{Si}	Presión del agua líquida a la salida
$\dot{m}_{sl}$	Flujo de agua líquida a la salida
H_l	Entalpía del agua liquida
$\boldsymbol{\Delta P_i}$	Incremento de presión del flujo de salida del tanque flash.
I	Representa la fase del fluido
$\boldsymbol{C_i}$	Constante experimental
$\dot{M}_h$	Flujo másico del agua.
$\boldsymbol{h_e}$	Entalpia del agua a la entrada del circuito primario del intercambiador de calor
$\boldsymbol{h_s}$	Entalpia del agua a la salida de circuito primario del intercambiador de calor
$\boldsymbol{h_{2s}}$	Entalpia del agua a la salida del circuito secundario del intercambiador
$\boldsymbol{h_{2e}}$	Entalpia del agua a la entrada del circuito secundario del intercambiador

B. Las ecuaciones del balance de masa líquida y de vapor se expresan de la siguiente forma:

$$\frac{dM_l}{dt} = (1-y)\dot{m}_a - \dot{m}_{sl} \quad (1)$$

$$M_l = AH\rho_l \quad (2)$$

$$\frac{dM_v}{dt} = y\dot{m}_a - \dot{m}_{sv} \quad (3)$$

$$M_v = A(L-H)\rho_v \quad (4)$$

Donde ρ es la densidad del agua en su fase liquida o de vapor dependiendo del subíndice. Y "y" es la fracción de evaporación del flujo de alimentación que entra al tanque.

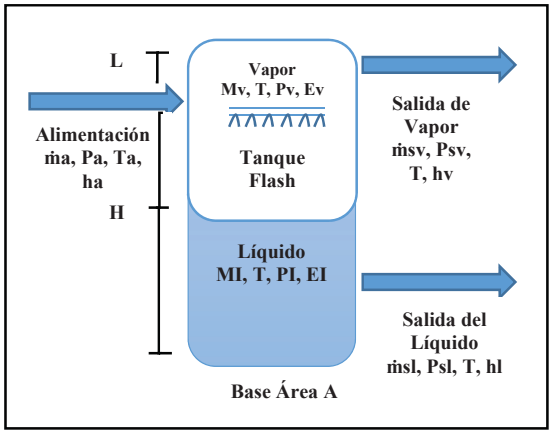


Figura 3. Modelo del Tanque Flash

El balance de energía en el tanque flash es expresado por:

$$\frac{dE}{dt} = \dot{m}_a h_a - \dot{m}_{sl} h_l - \dot{m}_{sv} h_v \quad (5)$$

$$E = M_l h_l + M_v h_v \quad (6)$$

Derivando con respecto al tiempo la ecuación (2) y sustituyendo en (1), reagrupando términos resulta:

$$a_{11}\frac{\partial T}{\partial t} + a_{12}\frac{\partial H}{\partial t} + a_{13}y = b_1 \quad (7)$$

Con: $a_{11} = AH\frac{\partial \rho_l}{\partial T}$, $a_{12} = A\rho_l$, $a_{13} = \dot{m}_a$, $b_1 = \dot{m}_a - \dot{m}_{sl}$

Derivando de la misma forma la ecuación (3) y sustituyendo en (4). Y finalmente reagrupando términos obtenemos:

$$a_{21}\frac{\partial T}{\partial t} + a_{22}\frac{\partial H}{\partial t} + a_{23}y = b_2 \quad (8)$$

Con: $a_{21} = A(L-H)\frac{\partial \rho_v}{\partial T}$, $a_{22} = -A\rho_v$ $a_{23} = -\dot{m}_a$, $b_2 = -\dot{m}_{sv}$

De igual forma derivamos la ecuación (6), del balance de energía, y la sustituimos en (5). Sustituyendo las ecuaciones de las masas y sus derivadas, ecuaciones (1), (2), (3) y (4), y reagrupando términos:

$$a_{31}\frac{\partial T}{\partial t} + a_{32}\frac{\partial H}{\partial t} + a_{33}y = b_3 \quad (9)$$

Con:

$$a_{31} = \left[\left(AH\rho_l\right)\frac{\partial h_i}{\partial T} + A(L-H)\rho_v\frac{\partial h_v}{\partial T}\right]$$
$$a_{32} = 0,\ a_{33} = (h_v - h_i)\dot{m}_a,\ b_3 = (h_a - h_i)\dot{m}_a$$

La solución del sistema de ecuaciones representa la dinámica del tanque flash que acopla el módulo de desalinización MED:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a'_{11}b_1 + a'_{12}b_2 + a'_{13}b_3$$
$$\frac{\partial H}{\partial t} = a'_{21}b_1 + a'_{22}b_2 + a'_{23}b_3$$
$$y = a'_{31}b_1 + a'_{32}b_2 + a'_{33}b_3$$

Los flujos de agua en fase líquida y de vapor, a la salida del tanque flash, se calculan con la siguiente ecuación:

$$F_i = C_i\sqrt{\Delta P_i} \quad (10)$$

El calor total que suministra el sistema de concentración solar al proceso MED, se representa en la siguiente ecuación:

$$Q = \dot{m}_h(h_e - h_s) \quad (11)$$

El flujo de agua al tanque flash está representado por la siguiente ecuación:

$$\dot{m}_a = \frac{Q}{h_{2e} - h_{2s}} \quad (12)$$

C. *Modelado del Evaporador MED*

El modelado matemático del evaporador del proceso MED, que se muestra en la figura 4, describirá la variación en el tiempo de la temperatura en el evaporador, la altura del líquido y la concentración de sal.

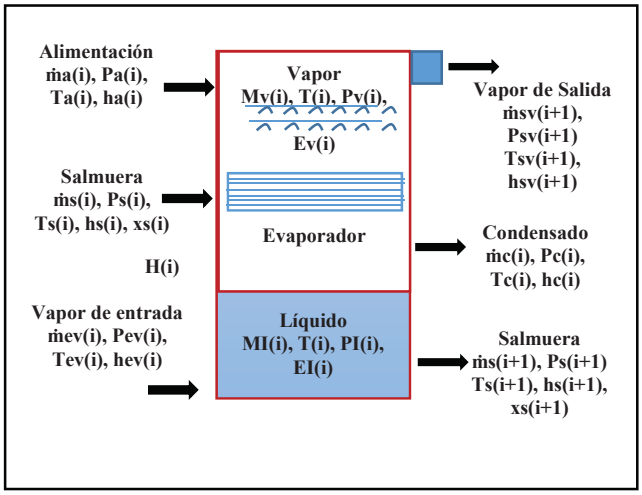


Fig. 4 Modelado del evaporador del proceso MED

La temperatura de la fase líquida es más alta que la de la fase vapor porque tiene una creciente concentración de sal. La diferencia de temperaturas entre fases es conocida como la elevación del punto de ebullición [7].

$$\delta(T_{sat}x) = T_1 - T_{V=}a(T_{sat}) + b(T_{sat})c(x^2) \quad (13)$$

Donde Tsat es la temperatura de saturación en el evaporador MED, x es la concentración de sal en la fase líquida, y las constantes a, b y c se calculan;

$$a(T_{sat}) = 0.2009 + 0.2867\text{x}10^{-2}\,T_{sat} + 0.002\text{x}10^{-4}\,T^2_{sat}$$
$$b(T_{sat}) = 0.0257 + 0.0193\text{x}10^{-2}\,T_{sat} + 0.001\text{x}10^{-4}\,T^2_{sat}$$
$$c(x) = x/3.4416\text{x}10^{-2}$$

El balance de masa aplicado a la sal, es:

$$\frac{dx(i)M_i(i)}{dt} = x_a(i)\dot{m}_a(i) + x_s(i)\dot{m}_s(i) - x_s(i)\dot{m}_s(i+1) \quad (14)$$

Por último, el balance de energía en el evaporador MED es expresado por la siguiente ecuación:

$$\frac{dE_i(i)}{dt} = h_a(i)\dot{m}_a(i) + h_s(i)\dot{m}_s(i) - h_{vg}(i)\dot{m}_{vg}(i) - h_s(i)\dot{m}_s(i+1) \quad (15)$$

D. *Calor suministrado en el Proceso MED*

El calor necesario para el correcto funcionamiento del proceso MED, depende de las condiciones termodinámicas a las que se encuentran el tanque flash y el último efecto MED. Q es el calor suministrado al proceso por medio del vapor producido en el tanque flash y que se condensa en la etapa MED.

$$Q_{ced} = (h_v - h_l) \quad (16)$$

Dónde:

Qced: calor suministrado al proceso

h_v: Entalpia de evaporización del Tanque Flash.

h_l: Entalpia dentro del último efecto MED.

Una vez calculada la energía a transferir por el fluido, a las condiciones de operación, se determina el volumen total del tanque de almacenamiento.

La energía total a suministrar al proceso se compone de la energía transferida por el fluido más las pérdidas de energía por transferencia de calor en el tanque de almacenamiento, por lo cual se debe conocer el área total de transferencia de calor perdido en el tanque de almacenamiento.

$$A = \frac{\pi D^2}{2} + (\pi Dh) \quad (17)$$

Donde el diámetro óptimo se expresa como:

$$D = \sqrt[3]{\frac{4V}{\pi}} \quad (18)$$

La energía total que suministran los concentradores es la suma de las pérdidas en el sistema de acumulación más la energía cedida al primer efecto MED. Se considera que las pérdidas en la tubería son despreciables, puesto que tienen una menor área y facilita un buen aislamiento, además de que en el tanque de almacenamiento se considera un aislante de lana de vidrio, con 15 cm de espesor. Las propiedades de dicho aislante se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Material	Densidad (Kg/m^3)	Calor especifico (J/KgK)	Conductividad térmica (W/mK)
Lana de vidrio	100-200	670	0.036

Las pérdidas por calor se determinan con la siguiente expresión:

$$Q_{per} = \frac{K}{e} \Delta T A_T \quad (19)$$

Dónde:

Q_{per}: Calor de pérdida.

K: conductividad térmica del aislante.

ΔT: Diferencia de temperaturas entre el tanque de almacenamiento y el ambiente.

A_T: Área de pérdidas de calor.

VI. Análisis Termodinámico de las etapas MED

En base al modelado matemático, aplicando las ecuaciones correspondientes a las cinco etapas de destilación, se realiza el análisis termodinámico del proceso MED. Las propiedades termodinámicas para realizar el análisis se determinaron con las condiciones de operación que se muestran en la siguiente figura:

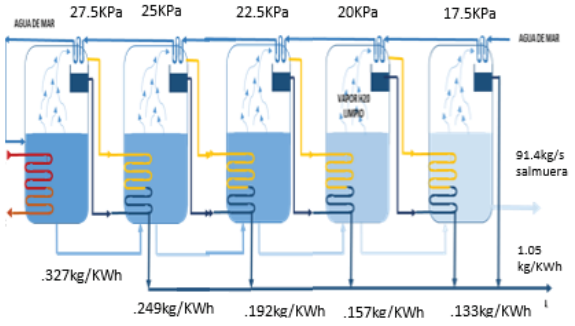


Fig. 5 Condiciones de operación del proceso MED

Los resultados del análisis termodinámico se presentan en la tabla 3, donde se muestran las principales características termodinámicas del proceso MED, así como los flujos de vapor generado y calor suministrado en cada una de las etapas. Para el análisis termodinámico se consideró el calor suministrado igual a 1 KW por Kg de agua desalada.

Tabla 3

Característica	MED 1	MED 2	MED 3	MED 4	MED 5
Presión [KPa]	27.5	25	22.5	20	17.5
T. Saturación [°C]	67.1	65	62.6	60	57.2
Q. suministrado [KW]	1	0.76	0.79	0.82	0.85
Fracción de Evaporación	0.10	0.11	0.13	0.16	0.20
Concentración de sal en salmuera [%]	3.89	4.41	5.11	6.11	7.65
T. Salmuera [°C]	67.6	65.4	63.1	60.5	57.7
Vapor generado por etapa [Kg/h]	1.48	1.89	1.88	1.88	1.87

VII. Modelo de concentración solar

Se considera que el Sol radia continuamente una potencia de $3.8x10^{23}$ kW, de los cuales la Tierra intercepta $1.7x10^{14}$ kW, con una exitancia radiante de 63.2 MW/m^2 [5].

Es evidente que la radiación solar varía a lo largo de todo el año, por lo que esto debe tomarse en cuenta en el modelado de la etapa de concentración. La siguiente expresión determina la irradiancia por número de día del año:

$$G_0(n) = 1365\,[1 + .033\,\cos(\tfrac{360n}{365})] \quad (20)$$

Dónde G_0 es la radiación solar especifica en el día n del año. Y la energía disponible en un intervalo de tiempo puede ser calculada con la siguiente ecuación:

$$E_0 = G_0(n) \int \sin(h) dt \quad (21)$$

Dónde:

$G_0(n)$= irradiación dependiendo el día.

E_0= Energía por intervalo de tiempo.

h = ángulo de inclinación del sol respecto a la hora del día.

$$h = 13.67t - 83.09 \quad (22)$$

La máxima temperatura que puede alcanzar el concentrador solar, llamada temperatura adiabática media, se obtiene a partir del balance energético para un receptor perfectamente aislado, que no se refrigerase por ningún otro medio que no fuese la emisión de radiación correspondiente a su propia temperatura, sin pérdidas por conducción o convección, esto es:

$$\varepsilon_{ef}\sigma T_{max}^4 = G_0(n) C_{max} \alpha_{ef} \quad (23)$$

Donde α_{ef} y ε_{ef} son la absortancia y la emitancia efectivas del receptor, respectivamente; σ es la constante de Stefan-Boltzmann; $G_0(n)$ es la irradiación solar total que incide sobre el concentrador en el día n del año. C es la razón de concentración solar que es el cociente entre el área de concentración y el área de recepción.

VIII. Resultados

Para determinar la energía útil suministrada (KWh) al sistema de concentración solar necesaria para el funcionamiento de la planta MED. Se consideró el recurso solar del estado de Baja California Sur, así como un área del concentrador de 6.71 m^2, con una eficiencia del 90%.

En la tabla 4 se muestra el recurso solar para Baja California Sur en el año 2015

Tabla 4

Ene	Feb	Mar	Abril	Mayo	Jun	Jul
5.1	5.6	6.0	6.2	6.1	5.9	6.0
Ago	**Sept**	**Oct**	**Nov**	**Dic**		**Total**
6.1	5.7	5.3	5.1	4.8		5.7

Así para un día promedio en el mes de Octubre, con un recurso solar de 5.3 hrs. utilizando un concentrador solar de canal parabólico con un área de 6.71 m^2, se tienen los siguientes resultados:

Tabla 5

Características	MED 1	MED 2	MED 3	MED 4	MED 5
Q sum [KW]	2.72	2.06	2.14	2.23	2.312
Agua desalada [Kg/h]	4.02	5.14	5.11	5.11	5.08

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5, por un día de concentración solar, considerando un solo colector, se obtuvo una masa total de 293.52 kg de agua desalada.

En la figura 6 se muestra la producción de agua desalada que se tendría a lo largo del año, utilizando un solo concentrador, en el estado de Baja California Sur. Obteniendo aproximadamente 107,135 litros por concentrador solar.

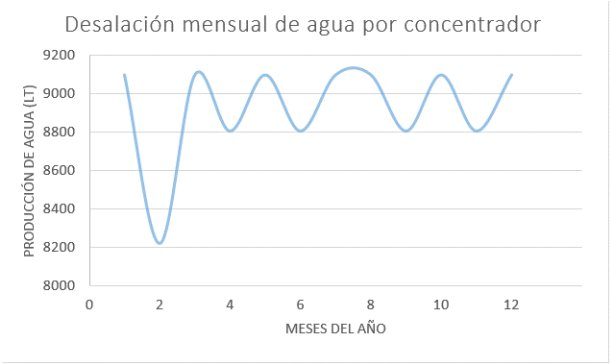


Fig. 6 Producción de agua desalada por mes

IX. Conclución

Debido a que los procesos para la desalinización de agua de mar consumen gran cantidad de energía, para que estos sean viables deben ser integrados a sistemas de cogeneración o utilizar alguna fuente de energía renovable.

El desalar agua de mar para contrarrestar los crecientes problemas de escases de agua dulce, puede ser una prometedora solución. Aunque en el pasado, la mayoría de los estudios sobre temas de desalinización eran enfocados a energías no renovables, actualmente acoplar sistemas de desalinización de agua de mar con sistemas de concentración solar resulta muy atractivo, debido a su menor impacto ambiental y reducción de costos asociados a la compra de combustible.

Realizar modelos que nos permitan simular procesos, permite tener un panorama más amplio del comportamiento de los sistemas, así como evaluar su funcionamiento a distintas condiciones de operación, con la finalidad de optimizar los procesos.

El modelo presentado en este trabajo permite estimar la cantidad de agua desalada en función del sistema de concentración, el cual puede ser aplicado a diferentes regiones y con diversas configuraciones de operación; en cuanto a etapas MED y áreas de concentración.

En base a los resultados podemos estimar que para una región con un recurso solar diario de aproximadamente 5 hrs. podemos tener una producción de 45 litros de agua por metro cuadrado de concentración.

Referencias

[1] Valle Hernández Julio, (2008), "Modelado y simulación dinámica de un reactor PBMR optimizado con módulos de generación de hidrógeno y desalinización de agua de mar".

[2] Juan Alberto Salmerón Vergara,(2012),"Análisis y diseño de una desaladora de agua de mar de múltiple efecto con con recurso geotérmico de baja entalpía med-le".

[3] N.H. Aly and M.A. Marwan, "Dynamic response of multi-effec evaporators". Desalination, 114 (1997) 189-196.

[4] Solartronic, 2013, irradiaciones global, directa y difusa en superficies horizontales e inclinadas, asi como irradiación directa en la república mexicana.

[5] N.H. Aly and M.A. Marwan, "Dynamic response of multi-effec evaporators". Desalination, 114 (1997) 189-196

[6]K.S. Spiegler and A.D.K. Laird, "Principles of Desalinatio", Part B. Academic Press, New York, 1980.

[7] Hiriart L. Gerardo, "Desalación de agua de mar con energías renovables", Proyecto IMPULSA Instituto de Ingeniería –UNAM, 2006.

[9] Solartronic, 2013, irradiaciones global, directa y difusa en superficies horizontales e inclinadas, asi como irradiación directa en la república mexicana.

Desarrollo de un circuito eléctrico equivalente al comportamiento de un reactor nuclear para estimar el flujo de refrigerante

Valle-Hernández Julio.
Escuela Superior de Apan.
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
Apan, Hidalgo, México.
julio_valle@uaeh.edu.mx

Morales-Ortega Edgar E. Nieto-Peña Alejandra.
Téllez-Castillo Fedra C.
Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo
Pachuca, Hidalgo, México.
edgarmorales0938@gmail.com

***Resumen*— La energía nuclear es hoy en día la única fuente capaz de suministrar grandes cantidades de electricidad sin contribuir de forma significativa al cambio climático al no generar dióxido de carbono.**

En beneficio a la seguridad y a la simplicidad de los sistemas de recirculación en reactores de agua en ebullición (BWR por sus siglas en inglés) se diseñaron rectores avanzados ESBWR que operan con circulación natural que permite la seguridad pasiva.

En los rectores BWR de circulación natural es difícil estimar el flujo de refrigerante de forma directa, es por eso que en el presente trabajo se expone el diseño de un modelo análogo a la dinámica del refrigerante en este tipo de reactores. El flujo de refrigerante se origina debido a las diferencias de densidad y presión a través del reactor, dependiendo siempre de las condiciones de potencia a las que este trabaje y experimentando una resistencia al mismo, este representa un fenómeno semejante al flujo de corriente en un circuito eléctrico debido a la diferencia de potencial que depende de una fuente de voltaje y a las resistencias propias del sistema. Debido a esto el modelo más conveniente a proponer será un modelo eléctrico equivalente. Este modelo se probó para representar los mapas típicos de caudal-potencia de un BWR de circulación natural, comprobando que esta equivalencia es correcta como una primera aproximación a la fenomenología que se presenta en las plantas de este tipo.

Keywords*— *Energía Nuclear, Circuito eléctrico equivalente, Flujo de refrigerante, Circulación natural.

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día se requiere de una fuente de energía libre de generación de gases de efecto invernadero, ya que la atmósfera se ve cada vez más afectada por los contaminantes que las fuentes de energía de origen fósil generan [1]. El uso de reactores nucleares para la producción de energía eléctrica promueve una alternativa sustentable no obstante, al hacer uso de éste tipo de energía se debe poner énfasis en la seguridad [2].

El funcionamiento de un reactor nuclear tipo BWR basa su funcionamiento en la fisión del uranio 235, esta reacción nuclear al ser exotérmica, tiene que tener un fluido refrigerante que a su vez funcione como fluido de trabajo, para que éste mantenga su temperatura por debajo de la temperatura en el rango de operación, esto a fin de evitar una falla dentro del sistema.

Una planta de energía nuclear se encuentra expuesta a posibles deficiencias técnicas debido a la falta de energía que se suministra a los sistemas activos de seguridad. Los nuevos reactores nucleares cambian los sistemas activos de seguridad por sistemas pasivos, por lo que se han implementado sistemas de circulación natural, ya que estos no dependen de las bombas para que el refrigerante que cubre el núcleo circule. No obstante, la mayor seguridad de los reactores de circulación natural, el principal problema en estas plantas nucleares está presente en el cálculo y control del flujo de refrigerante. En el siguiente trabajo se propone un modelo equivalente de la dinámica del flujo de refrigerante en un reactor BWR de circulación natural, con el fin de obtener una estimación del flujo de refrigerante sin perder la idea del fenómeno que se modela.

La equivalencia entre sistemas que se propone toma como punto de partida la similitud en el comportamiento dinámico que presenta un sistema hidráulico con respecto a un eléctrico. La aplicación del modelo equivalente para justificar de manera preliminar la metodología de estimación del flujo de refrigerante en un BWR de circulación natural busca determinar cuáles son los "actores" principales en la convergencia de dichos flujos hacia los valores posibles a adquirir. Obteniendo como resultado el diseño de un sistema de control óptimo el cual facilitara la manera de operación para el flujo de refrigerante de un reactor BWR en un circuito eléctrico equivalente.

II. METODOLOGÍA

El desarrollo del modelo equivalente que muestra el comportamiento dinámico del flujo de refrigerante en condiciones de circulación natural se inició con la información recabada y el análisis del proceso termohidráulico. Los pasos que se siguieron para el desarrollo del modelo equivalente se muestran a continuación:

A. *Planteamiento de equivalencuia*

En esta etapa se plantean las equivalencias entre modelos, llegando a las mismas soluciones óptimas o la existencia de una correlación que permita construir la solución de uno a partir de la solución de otro.

B. *Descripcion del proceso termohidraulico*

Se describe la dinámica del proceso termo-hidráulico del flujo de refrigerante a través del reactor.

C. *Parametros de diseño para el modeo equivalente*

Se determinan los principales parámetros de diseño para la implementación del modelo eléctrico equivalente, aplicados en un reactor BWR, de circulación natural.

D. *Desarrollo del modelo equivalente*

En base a las etapas anteriores se desarrolla el modelo eléctrico equivalente para estimar de manera indirecta el flujo de refrigerante y poder aplicar un sistema de control posteriormente.

E. *Caracterizacion del modelo*

Obtención de los parámetros eléctricos en función de las señales de entrada, variables de estado y señales de salida del modelo termohidráulico.

III. PLANTEAMIENTO DE LAS EQUIVALENCIAS.

Para poder realizar la equivalencia entre un modelo y otro, se debe llegar a la misma solución óptima, o bien se debe llegar a una transformación que permita llegar a la solución de un modelo usando el otro. Para este modelo se partió de la relación que hay entre la diferencia de presión en el núcleo del reactor y el flujo de refrigerante que se genera debido a la diferencia de densidades. De forma similar en un circuito eléctrico la variación de voltaje generará una corriente eléctrica que experimenta una resistencia a su flujo. Por lo mencionado anteriormente se puede plantear la equivalencia entre el flujo de refrigerante de un reactor BWR de circulación natural con respecto a un modelo eléctrico.

IV. DESCRIPCIÓN DEL MODELO TERMOHIDRÁULICO.

En el reactor, el fenómeno hidráulico por circulación natural se da gracias a la diferencia de densidades y presiones del refrigerante al cambiar de fase. La energía térmica del núcleo calienta el agua que es introducida por la base, después esta circula de manera natural por el reactor hasta convertirse en vapor mezclado con agua líquida dentro del núcleo y en la chimenea del reactor. Al saturarse, sube por la chimenea hacia los separadores de vapor en donde será centrifugado hasta que la fracción de agua que llevaba se separe de él y regrese al núcleo, para así llegar a los secadores de vapor donde éste llegará húmedo, pero al pasar por los mismos saldrá completamente seco para entrar a la turbina y lograr así, la generación de trabajo. Cabe mencionar que el agua de alimentación entra nuevamente a la vasija en la parte superior del anillo exterior del reactor, a una temperatura menor, en donde será combinada con el agua saturada cerca de los separadores, donde la mezcla resultante bajará por el downcomer para ingresar nuevamente por el núcleo para completar el ciclo de recirculación.

En la Figura 1 se muestra un diagrama de la distribución del refrigerante por circulación natural por el núcleo del reactor, tomando en cuenta las fases del mismo [3].

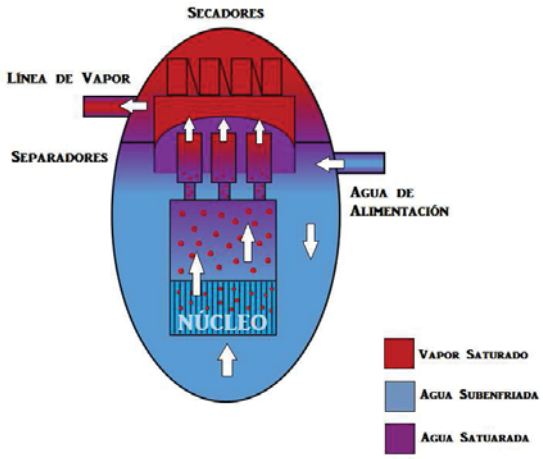


Fig. 1. Diagrama de distribución del refrigerante.

V. PARÁMETROS DE DISEÑO REQUERIDOS PARA EL MODELO EQUIVALENTE.

Gracias a la literatura de divulgación de General Electric, se pudieron obtener los parámetros de diseño para el modelo eléctrico equivalente, la geometría del reactor, los valores nominales de operación y las propiedades termodinámicas.

A continuación se muestra la Tabla 1 que contiene datos referidos por General Electric [4], en donde la columna que corresponde al refrigerante se obtuvo por medio de un balance de masa y energía, esto empleado a un modelo reducido.

Tabla 1. Datos de la geometría del Sistema de refrigeración ESBWR

Descripción	*Longitud [m]*	*Altura / Novel Del líquido [m]*	*Área del flujo [m²]*	*Volumen [m³]*
Pleno Inferior	4.13	4.13 / 4.13	16.83	69.508
Núcleo	3.79	3.77 / 2 fases	20.22	76.634
Chimenea	6.6	6.61 / 2 fases	29.27	193.182
Pleno Superior	2.75	2.75 / vapor	29.53	81.207
Separadores	7.5	7.5 / vapor	14.67	110.025

Descripción	*Longitud [m]*	*Altura / Novel Del líquido [m]*	*Área del flujo [m²]*	*Volumen [m³]*
Domo	2.79	2.79 / vapor	28.67	79.979
Downcomer	14.53	14.53 / 14.53	8.4	122.052

En la Figura 2 Se muestran los balances de masa y energía de un reactor ESBWR en condiciones normales, y en la Tabla 2 las densidades promedio del refrigerante en sus diferentes etapas de circulación dentro del reactor.

Tabla 2. Densidades promedio de refrigerante

Descripción	*Densidad Promedio [Kg/m³]*
Pleno Inferior	770.8
Núcleo	736.7
Chimenea	608.62
Pleno Superior y Separadores	561.9
Domo	37.52
Downcomer	770.8

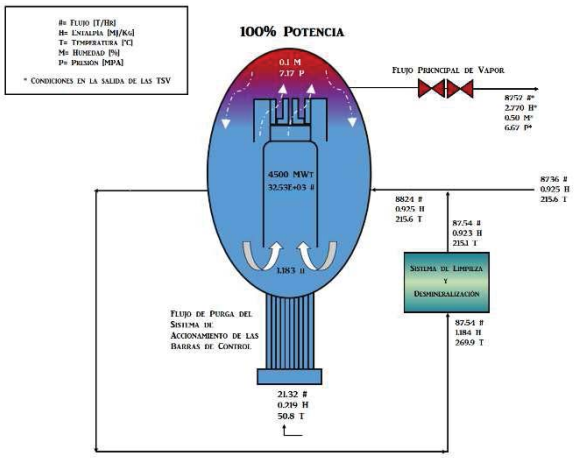


Fig. 2. Balance de Masa y energía en el reactor.

VI. DESARROLLO DEL MODELO EQUIVALENTE.

A partir de la tabla 2 y la figura 2, se calculó la diferencia de presión de cada elemento del reactor, lo que en el circuito eléctrico es igual a la caída de potencial, lo anterior se representa en la ecuación (1):

$$\Delta P = \rho g h \quad (1)$$

$$\Delta P = 1000 \Delta E \quad (2)$$

Donde:

ρ= Densidad promedio.

g= Gravedad (9.81 m/seg^2)

h= Altura del elemento del reactor.

E=Potencial Eléctrico

Además, considerando por el balance de masa en la planta [5], que el flujo de agua que entra al núcleo del reactor es de 10000 kilogramos por segundo, aproximadamente, 2500 kilogramos por segundo se evaporan y fluyen a la línea de vapor. Para ello se realiza la siguiente equivalencia:

$$w = 1000 I \quad (3)$$

$$I[A] = \frac{\Delta E}{R}\left[\frac{V}{\Omega}\right] \quad (4)$$

Donde:

w= Flujo másico del refrigerante.

I= Corriente eléctrica.

R= Resistencia Eléctrica.

Las resistencias eléctricas en el circuito son equivalentes a la resistencia que presenta cada elemento, del modelo termohidráulico del reactor con circulación natural, al flujo del refrigerante.

En la Figura 3 se muestra el diagrama del circuito eléctrico equivalente a la dinámica del flujo de refrigerante y modelo termodidráulico de un BWR de circulación natural. Los valores de los parámetros eléctricos se exponen en la Tabla 3.

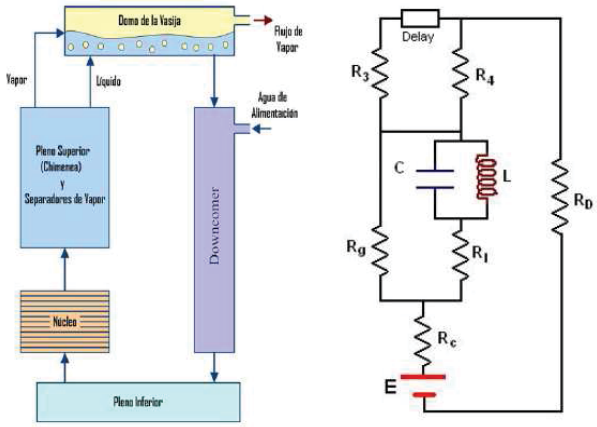


Fig. 3. Circuito eléctrico equivalente de un BWR.

La diferencia de presión que se tiene en el núcleo del reactor debido a la columna de refrigerante es de aproximadamente 80KPa. La caída de presión a través de los secadores se

desprecia debido a que el peso de la columna de vapor e ellos es muy pequeño comparado con la de la mezcla bifásica y la fase líquida.

Tabla 3. Equivalentes eléctricos del modelo de circulación natural

Elemento	*Voltaje [V]*	*Corriente Vapor / Líquido [A]*	*Resistencias Vapor / Líquido*
Plano inferior y Núcleo (Agua Saturada)	37.1	I= 10	R_C= 3.7
Núcleo y Chimenea (Dos fases)	57.8	I_g= 2.5 / I_l= 7.5	R_g=23.1 / R_l= 7.7
Pleno Superior y Separadores (Dos Fases)	50.5	I_g= 2.5 / I_l= 7.5	R_4=21.8 / R_3= 6.7
Separadores y Domo (Vapor)	4.5	I_{stm}= 2.5	Incluida en R_4
Downcomer (Agua Saturada)	151.9	I=10	R_D=15.2

Se agregan al circuito componentes eléctricos capacitivos e inductivos para incluir los efectos debidos a la compresión de vapor y la renuencia del líquido a cambiar sus valores de flujo másico. Estos efectos deben ser apreciables si hay considerable aumente en la cantidad de vapor en el núcleo. Los cambios en la potencia (voltaje) pueden dar lugar a condiciones de conducción instantánea a través del elemento capacitivo, mientras que el elemento inductivo es la reluctancia al cambio del flujo de corriente.

La capacitancia eléctrica (C), que modela los efectos del flujo de evaporación que hay en el sistema cuando experimenta variaciones en la potencia, se calcula a partir de la definición C= q/V, donde al despejar la carga eléctrica (q) y derivarla con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{dq}{dt} = I_C = C\frac{dV}{dt} \qquad (5)$$

En base a que el flujo de refrigerante que se evapora en el núcleo está dado por:

$$w_{eva} = \frac{\left(v_{Ic}(w_{DC}-w_{Ic})-v_{gc}w_{gc}+\left(M_{gc}\left(\frac{dv_{gc}}{dP}\right)+M_{Ic}\left(\frac{dv_{Ic}}{dP}\right)\right)\left(\frac{dP}{dt}\right)\right)}{v_{Ic}-v_{gc}} \qquad (6)$$

Donde:

w_{DC}= Flujo de refrigerante en el Downcomer.

v= Volumen específico.

M= Masa del refrigerante.

Subíndices: lc (fase líquida) y gc (fase vapor) [6].

La capacitancia (C) se calcula como:

$$C = \frac{\left(\left(M_{gc}\left(\frac{dv_{gc}}{dP}\right)+M_{Ic}\left(\frac{dv_{Ic}}{dP}\right)\right)\right)}{v_{Ic}-v_{gc}} \qquad (7)$$

La inductancia (L) modela la impedancia que limita la circulación del flujo de refrigerante en estado líquido. Ésta se obtiene del sistema de ecuaciones resultante de la solución del circuito.

La potencia del reactor controla mediante la evaporación del refrigerante en el núcleo, la circulación natural es el producto de la diferencia de densidades presentes en él. La fuente de voltaje (E), que controla el flujo de corriente eléctrica, es proporcional a la potencia del reactor. A continuación se muestra un diagrama que describe el proceso para obtener la fuente de voltaje a partir de la cinética del reactor (Figura 4).

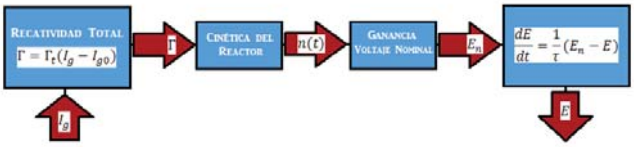


Fig. 4. Diagrama de la obtención del voltaje con el reactor.

Siendo Γ_t el factor de reactividad por vacíos (Kikuchi, 1970) [7], I_{go} las corrientes equivalentes a la fase de vapor en condiciones nominales. La potencia normalizada del reactor n(t), obtenidas de una cinética puntual para seis grupos de neutrones retardados, E_n el voltaje en condiciones nominales de operación del reactor y τ una constante de tiempo.

VII. CARACTERIZACIÓN DEL MODELO ELÉCTRICO.

Bajo las analogías consideradas en la relación que existe entre las diferencias de presión con el flujo másico y las diferencias de potencial eléctrico con la corriente eléctrica, tenemos que el flujo másico en una y dos fases equivalentes a las corrientes eléctricas respectivas. Por consiguiente, las Corrientes I_g, I_l, e I, equivalentes a los flujos másicos de vapor, líquido y del flujo total de refrigerante en el reactor, obtenidos del modelo eléctrico, deben presentar un comportamiento similar al de los flujos nominales de operación reportados en la literatura.

Para obtener el circuito equivalente se deben considerar las señales de entrada, las cuales constituyen módulos separados y variables que dependan directamente de la dinámica del reactor. La potencia térmica generada y el flujo de agua de alimentación; variables controlables en la planta, serán las que determinen las variaciones en los flujos eléctricos por medio de dos fuentes de corriente, las cuales varían con el tiempo.

Estas dos Fuentes de corriente que alimentan el circuito son modeladas a partir de ecuaciones diferenciales que involucran la potencia térmica y el flujo de agua de alimentación. La primera determina la corriente eléctrica equivalente al flujo total de refrigerante que es calentado hasta su saturación en el núcleo del reactor, mientras que la segunda determina la corriente eléctrica equivalente al flujo de refrigerante que es evaporado.

VIII. RESULTADOS.

Considerando un arreglo de 32 nodos axiales para la geometría del núcleo del reactor, y a partir de los valores nominales documentados por la literatura (G.E., 2005), se obtuvo la siguiente distribución de potencias, representadas en la Figura 5.

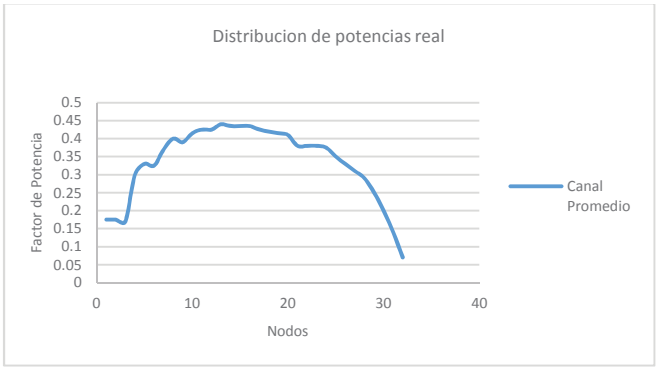


Fig. 5. Distribución de potencias real.

Con ayuda del gráfico de la Figura 5, se obtuvo una relación altura vs potencia en el núcleo.

La suma de los valores de Factor de Potencia ubicados en el diagrama referente al arreglo de nodos axiales para la geometría del núcleo del reactor, se igualo respecto a la Potencia Máxima por ensamble alcanzada por un reactor nuclear ESBWR [8].

Una vez obtenida la igualdad, se calculó la potencia correspondiente para cada valor de Factor de Potencia, dichas potencias serán ubicadas en cada uno de los nodos del diagrama de distribución de potencias.

Al adquirir cada uno de los nodos proporcionados a los valores de Potencias, se calcularon las alturas correspondientes con la igualdad siguiente:

$$Total\ de\ nodos\ axiales = dh_c \qquad (8)$$

Donde:

dh_c = altura correspondiente al núcleo.

Con el uso de la fórmula 1, se calculó cada una de las presiones correspondientes a las alturas obtenidas.

La Figura 6 muestra el diagrama de presión en función de la altura en el núcleo, equivalente a la distribución de Potencias referente al arreglo de nodos axiales para la geometría del núcleo del reactor.

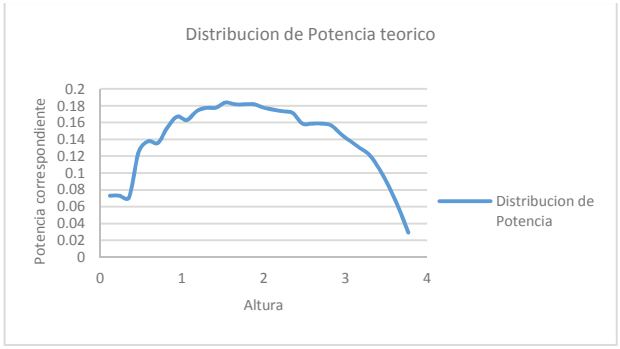


Fig. 6. Distribución de potencias teórico.

Siendo un modelo hidráulico equivalente a un modelo eléctrico, se obtuvieron los valores de caída de potencial por medio de la fórmula 2.

Además de, sustituir los datos obtenidos de caída de potencial en el modelo eléctrico diseñado en el programa Matlab para la obtención de valores de intensidad de corriente.

La Figura 7 representa el comportamiento de la caída de potencial en función de la intensidad de corriente del modelo eléctrico equivalente.

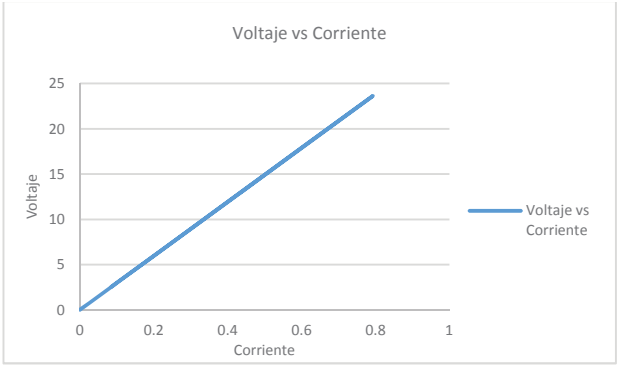


Fig. 7. Diagrama Voltaje vs. Corriente.

La Figura 8 representa el comportamiento de diferencia de presión en función de flujo de refrigerante en un modelo hidráulico.

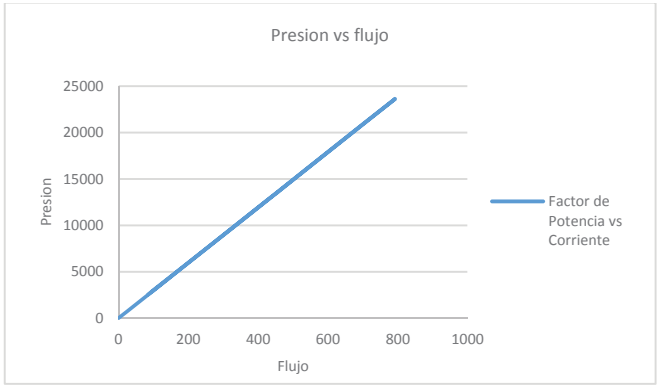


Fig. 8. Diagrama Presión vs. Flujo.

IX. CONCLUSIÓN

Los resultados obtenidos en éste análisis fueron una aproximación del flujo de refrigerante que circula por cada uno de los ensambles de un reactor tipo ESBWR. Al obtener dicha aproximación, por medio de la equivalencia que existe entre un modelo eléctrico y un modelo hidráulico respecto al funcionamiento del reactor, se tiene cierta incertidumbre, ya que se requeriría de un operador para que el cálculo fuera exacto. Al hacer un modelo eléctrico para dicho propósito, se hizo el cálculo individual por ensamble, tomando como punto de partida la potencia del reactor (4500 MW).

La relación que existe entre un sistema hidráulico y un Sistema eléctrico es que al utilizar valores numéricos respecto a las características del reactor las gráficas "Voltaje vs Corriente" y "Presión vs Caudal" dan un comportamiento lineal muy similar. En dichas gráficas se puede ver que a mayor flujo de refrigerante se obtiene mayor potencia, y a mayor voltaje se obtiene mayor corriente eléctrica.

Al ser un modelo teórico, resulta mucho más viable hacer la aproximación del flujo de refrigerante con ésta equivalencia, ya que si se ejecutara el cálculo de dicho flujo por medio de un Sistema diferente, resultaría costoso y probablemente menos aproximado.

Finalmente, los avances respecto a esta metodología seguirán en desarrollo en el futuro para tener un mayor control respecto a la seguridad e integridad de un reactor nuclear de circulación natural.

X. REFERENCIAS

[1] Barros, C. P., Antunes, O. S., 2011a. Air Pollution and Productivity in Nuclear Electricity Plants. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.

[2] Cleveland, J., Overview of global development of advanced nuclear power plants, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2005.

[3] GE Hitachi Nuclear Energy, ESBWR Plant General Description, pp.183-185, 2011.

[4] General Electric, "Reactor" Chapter 4-ESBWR, Design Control Document, Tier2 R0, 2005.

[5] General Electric, ―Introduction and Control System‖, Chapter 1-ESBWR, Design Control Document, Tier2 R0, 2005.

[6] Barrón, A. Issac, ―Análisis de un LOCA en la línea de vapor de un ESBWR‖, Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería - UNAM, Capítulo 4, pp. 57-63, 2007.

[7] Kikuchi, H., ―Physics Studies on BWR Void Simulated Cores", Journal of Nuclear Science and Technology, 7 [II], pp. 545–552, 1970.

[8] GE Hitachi Nuclear Energy, ESBWR Plant General Description, pp.183-185, 2011.

Síntesis y caracterización de membranas de Paladio-Plata-Óxido de grafeno

*D. Cruz-Villeda, *A. Godínez-García, E. Salinas-Rodríguez, S.A. Gómez-Torres*
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*andgodinez@xanum.uam.mx

***Resumen*— El uso y desarrollo de nuevas tecnologías, como membranas basadas en Óxido de Grafeno (OG), para la obtención de H_2 y separación de gases, es un tema de actualidad. En este trabajo se presenta la síntesis de membranas de Pd-Ag-OG, con 20% en peso de nanopartículas de Pd-Ag soportadas en 80% en peso de OG, con diferentes proporciones de Pd y Ag, sobre un soporte de acetato de celulosa. Las membranas se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), verificándose que el Pd y Ag formaron una aleación. También se realizaron experimentos de permeación de CO_2 y H_2. Se encontró que las membranas de Pd-Ag-OG favorecen la permeación de CO_2 y H_2 con respecto a la de OG.**

***Palabras Clave*— *membranas de Pd-Ag, spillover, permeación, Hidrógeno, Dióxido de Carbono*.**

I. Introducción

Actualmente las membranas tienen un lugar importante en la tecnología química e industrial. La capacidad de permeación se utiliza para la separación de gases, para incrementar la eficiencia de ciertos procesos, para reducir costos de inversión y operación, y sobre todo para disminuir los contaminantes en efluentes. En particular, la separación de H_2 y la captura de CO_2 y CH_4, es un tema de importancia actual. El uso y desarrollo de nuevas tecnologías, como membranas basadas en Óxido de Grafeno (OG), para la obtención de H_2 y separación de gases, se encuentra en auge por sus propiedades físicas y químicas; además de ser altamente hidrofílico [1-3].

Por otro lado, es conocido que las nanopartículas de metales tienen propiedades únicas como son: una alta reactividad, absorción superficial de plasmón y mejoran la actividad catalítica, debido a sus tamaños pequeños y a superficies grandes [4]. Estas propiedades dan lugar a interacciones físicas y químicas entre diferentes átomos y fases y pueden dar lugar a variaciones estructurales con nuevas propiedades. Generalmente para separar gases como H_2 se utilizan películas delgadas de la aleación Pd-Ag depositadas sobre un soporte poroso como es la α-Al_2O_3 [5].

Por estas razones, en este trabajo se presenta la síntesis de membranas que incorporan OG con partículas de Pd y Ag y se estudia la permeabilidad de gases CO_2 y H_2 y se compara con la de una membrana de OG. Se sintetizaron 4 membranas con diferente proporción de diferentes Pd-Ag para conocer el efecto de estos metales en la permeación, encontrándose que la membrana con igual proporción de Ag y Pd permea más CO_2, mientras que la membrana con mayor contenido de Ag permea más H_2. Las partículas de Pd-Ag incrementaron hasta en dos órdenes de magnitud la permeación de CO_2.

II. Metodología

El proceso de síntesis de las membranas consistió en los siguientes pasos. Se mezclaron 200 mL de etilenglicol y 160 mg de OG (Figura 1a), sometiéndose a ciclos de 90 min cada uno en el procesador ultrasónico (Marca Sonics, Modelo 2810E) de 500 Watts a 80% de intensidad (Figura 1b). Una vez disperso el OG, se agregaron $Pd(NO_3)_2$ di-hidratado y $AgNO_3$, según las relaciones mostradas en la Tabla 1. La mezcla se calentó a 80°C durante 90 minutos para que el material precipitara (Figura 1d). La suspensión se dejó reposar por 24 hrs y posteriormente se retiró la mayor cantidad posible de etilenglicol. Luego se lavó el material agregando 200 mL de agua destilada, se agitó y dejó reposar 24 hrs para repetir nuevamente el lavado (Figura 1e). Se realizaron 5 lavados y finalmente se recuperó la solución (Figura 1f). Con este método se extrajo 0.1 mL para cada membrana. Esta cantidad se disolvió en 50 mL de agua destilada en el baño ultrasónico en un ciclo de 1 hora. La solución disuelta se agregó al acetato de celulosa y se colocó en el sistema de permeación (Figura 1g), que se describe a continuación, para formar la membrana de Pd-Ag-OG (Figura 1h) por filtrado a presión de 8 bars durante 10 minutos.

Tabla 1. Cantidades de $Pd(NO_3)_2$*$2H_2O$ y $AgNO_3$ para la síntesis de membranas Pd-Ag-OG.

Muestra Pd-Ag/O.G.	Nitrato de:	Cantidad en masa
(1:1)	Paladio	0.0497 g
	Plata	0.0201 g
(1:3)	Paladio	0.0248 g
	Plata	0.4740 g
(3:1)	Paladio	0.0749 g
	Plata	0.0159 g
(1:0)	Paladio	0.1001 g

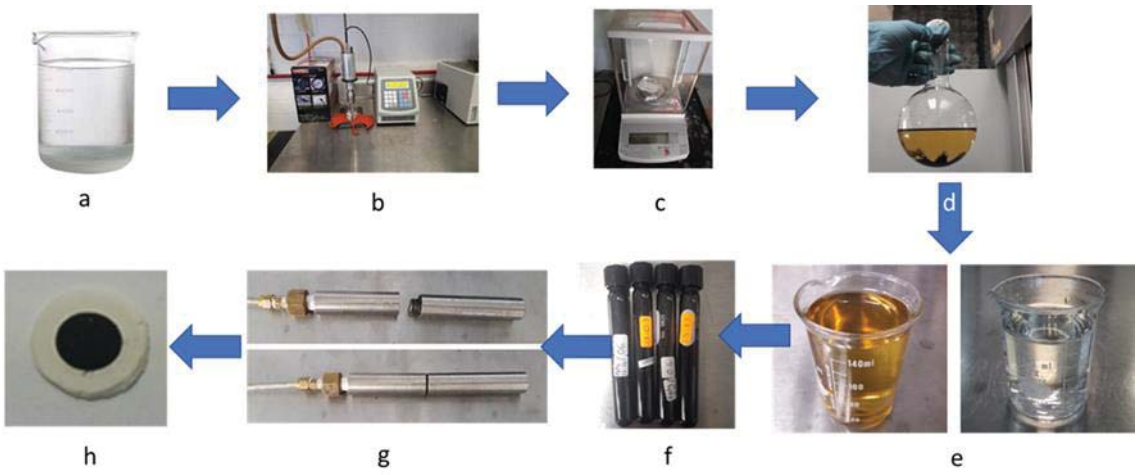


Fig. 1. Esquema del proceso de síntesis de membranas de Pd-Ag-OG

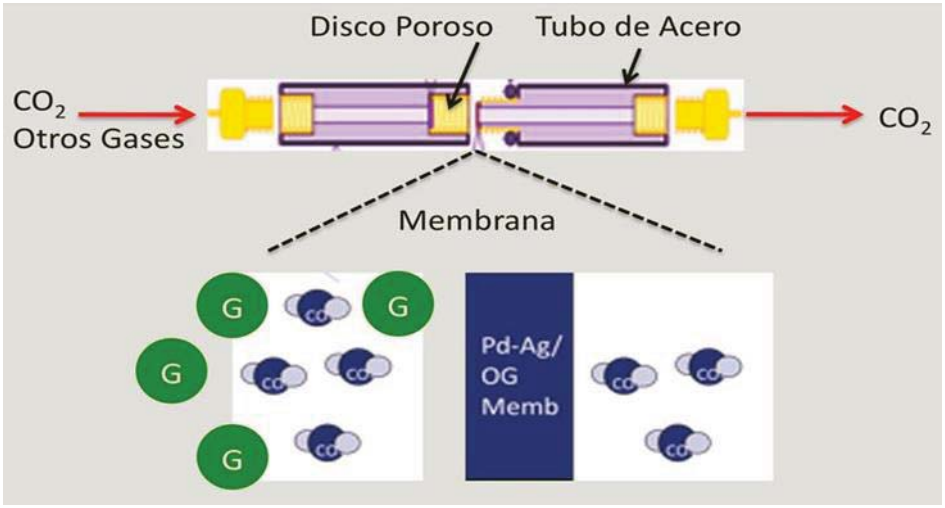


Fig. 2. Esquema del sistema experimental para la permeación de gases.

Se sintetizó una membrana de OG y cuatro en forma de disco con 20% en peso de partículas de Pd-Ag sostenidas en 80% en peso de OG, soportadas en acetato de celulosa de espesor de 0.0094 cm. Se obtuvieron membranas de un espesor total de 0.0164 cm y de radio 0.62 cm temperatura.

En la Tabla 2 se muestran las diferentes proporciones de Pd-Ag que se utilizaron para obtener las membranas.

Las membranas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (Bruker, Modelo D8 Advance) con radiación Cu Kα (λ = 0.15418 nm). Los datos de difracción se midieron en un entorno ángular, 2θ de 5 a 70°.

Tabla 2. Relaciones Pd-Ag para la síntesis de membranas Pd-Ag-OG.

Muestra	Relación Pd-Ag	Porcentaje en mol de Pd-Ag
1	(1:1)	(50%-50%)
2	(1:3)	(25%-75%)
3	(3:1)	(75%-25%)
4	(1:0)	(100%-0%)

Se estudió la permeabilidad de dos gases puros con diferente diámetro cinético: H_2 (0.289 nm) y CO_2 (0.330 nm) a 298.15 K mediante el método de volumen constante y presión variable utilizando el sistema de permeación mostrado en las

Figura 1g, el cual consta de dos tubos de acero inoxidable de diámetro 0.84 cm y longitud 17 cm (Figura 1g). Cada membrana se colocó en medio de los dos tubos, justo sobre el soporte y se inyectó cada gas hacia la membrana húmeda (Figura 2). La presión a la entrada de cada gas fue 76 cm Hg y la diferencia de presión de 37.5 cm Hg. El flujo de salida de la membrana se analizó mediante una tarjeta Arduino, programada para medir señales de hasta 0.5 bars. Se mide la presión en la cámara de permeado durante 2 h y se registró la variación de la presión respecto al tiempo.

III. Resultados

En la Figura 3, se muestra el patrón de difracción de Rayos X de las membranas sintetizadas. Se pueden observar los picos característicos de Pd y Ag y de la aleación Pd-Ag. Se sabe que la aleación Pd-Ag forma una estructura fcc [5, 6]. El espaciamiento puede obtenerse utilizando la ley de Bragg, $d=\lambda/2\sin\theta$ utilizando el ángulo del plano (111) de Pd, Pd_3Ag_1, Pd_1Ag_3, d = 2.2532 Å (Pd), 2.2723 Å (Pd_3Ag_1), 2.2816 Å (Pd_1Ag_3) y 2.307 Å (Pd_1Ag_1). Se puede apreciar que la distancia interplanar aumenta conforme Ag se integra a la estructura de la nano partícula, lo que demuestra que Pd y Ag formaron una estructura binaria. Al usar la ecuación de Scherrer se obtiene el tamaño promedio para las nanopartículas de Pd, Pd_3Ag_1, Pd_1Ag_3, Pd_1Ag_1, los cuales son 14.5 $\pm$ 3 nm, 13.6 $\pm$ 6 nm, 10.8 $\pm$ 4 nm y 8.3 $\pm$ 1 nm, respectivamente.

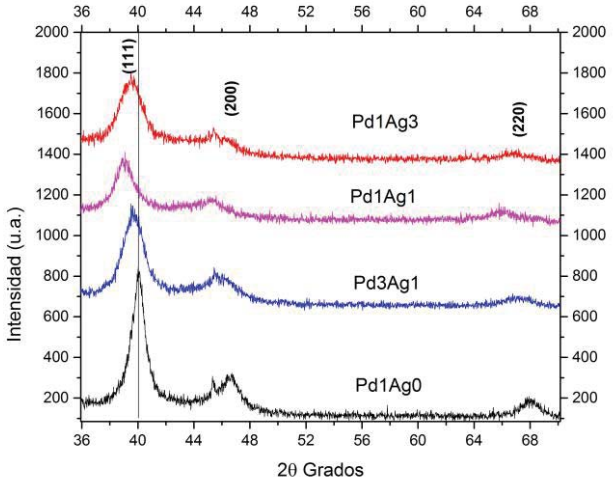


Fig. 3. Difractogramas DRX para Pd_1Ag_0, Pd_3Ag_1, Pd_1Ag_1 y Pd_1Ag_3.

La permeabilidad $\wp$ se obtuvo mediante la relación del método de volumen constante y presión variable, considerando que los gases se comportan como gases ideales [7,8] dada por la ecuación,

$$\wp = \frac{T_a}{p_a T \Delta p}\frac{Vl}{A}\frac{dp}{dt}$$

en donde V es el volumen del tubo, l y A son el espesor y el área transversal de la membrana, respectivamente; p_a y T_a son la presión y temperatura a condición estándar y Δp es la diferencia de presión entre ambos lados.

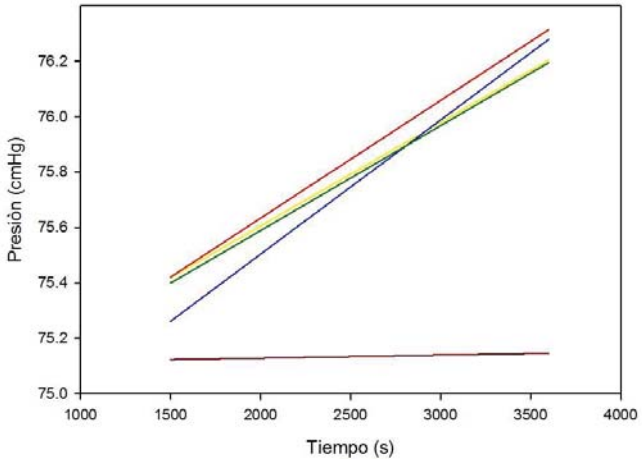


Fig. 3. Presión vs. tiempo para la permeación de CO_2 con las 4 membranas de Pd-Ag/OG (● (1,0), ● (1,1), ▲ (1,3), ▲ (3,1)) y la membrana de OG.

En la Tabla 3 se muestran los datos obtenidos para la pendiente, dp/dt, de la Figura 3 para CO_2, para cada membrana.

Tabla 3. Valores de *dp/dt* para la permeación de CO_2 para cada membrana.

Membrana	OG	(1:0)	(1:1)	(1:3)	(3:1)
dp/dt x 10^4 cmHg/s	0.22 ±0.01	3.74 ± 0.39	4.84 ± 0.50	4.25 ± 0.44	3.79 ± 0.39

En la Figura 4 se grafican los valores de la presión p vs. t para la membrana de OG y para las 4 membranas de Pd-Ag-OG obtenidos para el H_2. En la Tabla 4 se muestran los datos obtenidos para la pendiente, dp/dt, de la Figura 4 para el H_2 para cada membrana.

Tabla 4. Valores de *dp/dt* para la permeación de H_2 para cada membrana.

Membrana	(1:0)	(1:1)	(1:3)	(3:1)
dp/dt x 10^4 cmHg/s	3.74 ± 0.39	4.84 ± 0.50	4.25 ± 0.44	3.79 ± 0.39

En la Tabla 5 se presentan los valores de la permeabilidad para las membranas de Pd-Ag-OG. Con base a los resultados de permeabilidad se calcula la selectividad como el cociente de permeabilidades y los valores se reportan en la Tabla 6.

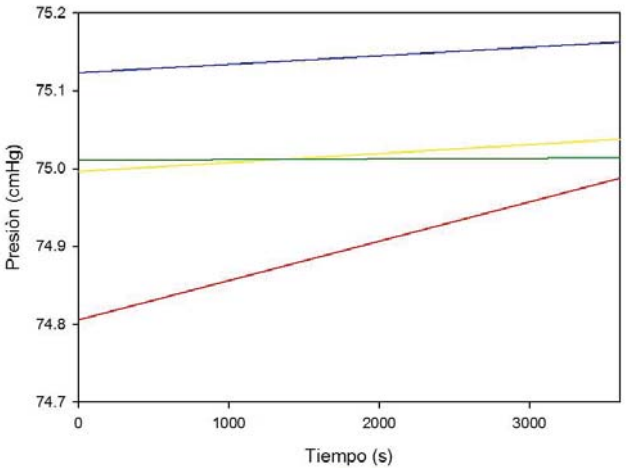


Fig. 4. Presión vs. tiempo para la permeación de H_2 con las 4 membranas de Pd-Ag/OG (● (1,0), ● (1,1), ▲ (1,3), ▲ (3,1)) y la membrana de OG.

Tabla 5. Valores de Permeabilidad [barrers].

Membrana	(1:0)	(1:1)	(1:3)	(3:1)
$\wp_{CO_2}$	282 ±29	365 ±38	321 ±33	286 ±30
$\wp_{H_2}$	8.7±1.8	8.3 ±1.6	38.0 ±4.2	0.6 ±1.1

Estos resultados se muestran en las Figuras 5 y 6, respectivamente. El porcentaje de Pd se especifica en la Tabla 2 para cada membrana.

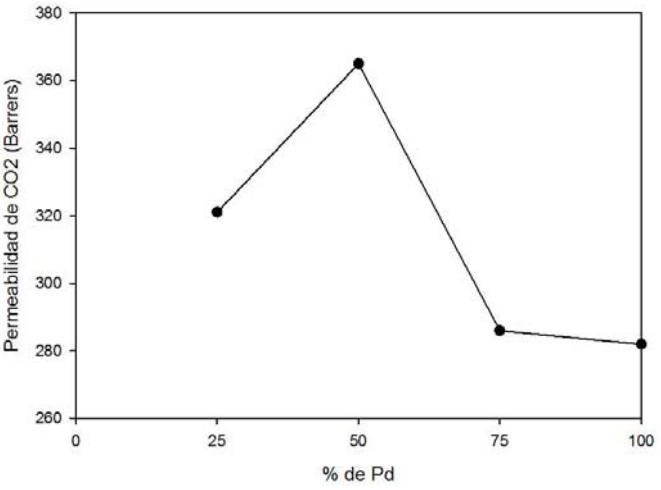


Fig. 5. Permeación de CO_2 vs. porcentaje de paladio.

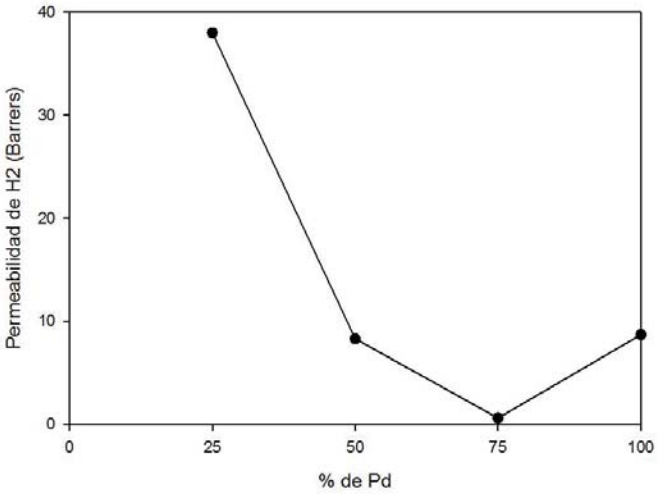


Fig. 6. Permeación de H_2 vs. porcentaje de Pd.

Tabla 6. Valores de la Selectividad.

Membrana	(1:0)	(1:1)	(1:3)	(3:1)
Selectividad CO_2/H_2	32.4 ±7.4	44.1 ±9.8	8.4 ±1.3	461 ±95

La figura 7 muestra estos resultados respecto al porcentaje de paladio.

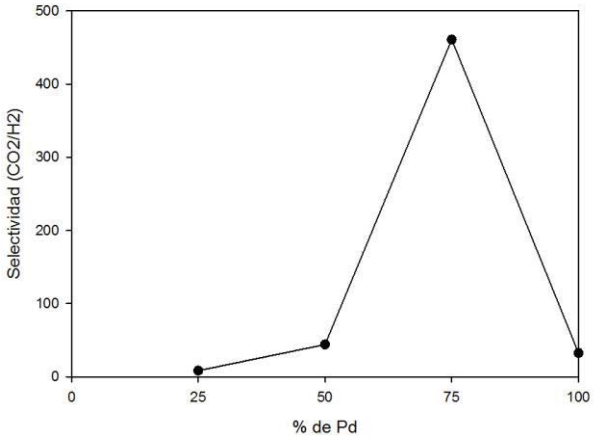


Fig. 7. Selectividad vs porcentaje de Pd.

La permeabilidad de H_2 en las membranas de Pd-Ag-OG es muy baja, del orden de 8 barrers (Tabla 5); una posible causa de este comportamiento es que las moléculas de agua se condensan en los poros no dejando pasar a las moléculas de H_2 [8], o bien que las moléculas de H_2 se adhieren en los sitios activos de la membrana.

Por otra parte, la permeabilidad de CO_2 es hasta dos órdenes mayor que la de H_2 (Tabla 5), una posible explicación es la afinidad de CO_2 al OG, lo cual permite que el gas fluya fácilmente por la membrana.

El comportamiento de la permeabilidad, esto es, que la permeabilidad de CO_2 sea mayor que la de H_2 ya fue observada por otros autores para membranas de OG [8], así como para membranas poliméricas vidriosas [9]. Sin embargo, sus permeabilidades eran hasta dos órdenes de magnitud menores que las de este trabajo.

IV. Conclusiones

En este trabajo se presentó un método de síntesis para obtener membranas con 20% en peso de partículas de Pd-Ag sostenidas en 80% en peso de OG, soportadas en acetato de celulosa. Se sintetizaron 4 membranas con diferente porcentaje de Pd-Ag. Se estudió la permeación de H_2 y CO_2 y se compararon los resultados con la permeación a través de una membrana de OG. Se encontró que las membranas son selectivas al CO_2 y permean hasta dos órdenes de magnitud más que las de OG. Por lo tanto, la presencia de las nanopartículas favorece la selectividad de las membranas. Además, se encontró que la membrana con proporción 1:1 de Pd-Ag presentaba la mejor permeación de CO_2; mientras que la membrana con mayor proporción de Ag (1:3) lo hacía para el H_2.

Los resultados obtenidos muestran la importancia para entender la síntesis y comportamiento de las aleaciones Pd-Ag-OG, así como el diseño de nuevas membranas que estén basadas en OG.

Referencias

[1] Geim, Novoselov, K.S. “The rise of graphene.” Nature Materials 6 (2007): 183-191.

[2] Li, H., Song, Z., Zhang, X., Huang, Y., Li, S., Mao, Y., Ploehn, H.J., Bao, Y., Yu, M. “Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation.” Science 342 (2013): 95-98.

[3] Khan, Z.U., Kausar, A., Ullah, H., Badshah, A., Khan, W.U. “A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques.” Journal of Plastic Film & Sheeting 32.4 (2016): 336–379.

[4] He, J., Ichinose, I., Kunitake, T., Nakao, A., Shiraishi, Y., Toshima, N. “Facile Fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO2-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity.” Journal of the American Chemical Society 125 (2003): 11034-11040.

[5] Okasaki, J., Ikeda, T., Tanaka, D. A. P., Sato, K., Suzuki, T. M., & Mizukami, F. “An investigation of thermal stability of thin palladium–silver alloy membranes for high temperature hydrogen separation.” Journal of Membrane Science 366.1 (2011): 212-219.

[6] Godínez--García, A., Pérez-Robles, J. F., Martínez-Tejada, H. V., & Solorza-Feria, O. "Characterization and electrocatalytic properties of sonochemical synthesized PdAg nanoparticles.” Materials Chemistry and Physics 134.2 (2012):1013-1019.

[7] Lin, H., Freeman, B.D. (2004). Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide). Journal of Membrane Science 239 (2004): 105–117.

[8] Kim, H.W., Yoo, H.W., Yoon, S.M., Yoo, B.M., Ahn, B.K., Cho, Y.H., Shin, H.J., Yamg, H., Paik, U., Kwon, S., Choi, J.Y., Park, H.B. “Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes.” Science 342 (2013): 91-95

[9] Masuda, T., Isobe, E., Higashimura,T., Takada, K. “Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability.” Journal of the American Chemical Society 105 (1983): 7473–7474.

[10] Park, H.B., Jung C.H., Lee Y.M., Hill A.J., Pas S.J,. Mudie S.T., Van Wagner E., Freeman B.D., Cookson D.J. “Polymers with cavities tuned for fast selective transport of small molecules and ions.” Science 318 (2007): 254 –258.

Biofijación de CO_2 y CO por la microalga Scenedesmus dimorphus de emisiones de una caldera que utiliza diésel

C.A. Arroyo Gómez [a], J.L. Contreras Larios [a] y R.C. Ramírez Cortina [a]*
División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco CDMX, C.P. 02200
*citlacar2@gmail.com

Resumen **- Se ha hecho el análisis de las emisiones gaseosas de una caldera o generador de vapor con una capacidad de $1.3x10^6$ Kj/h, y se ha encontrado la siguiente composición: 14% (v/v) CO_2, 2% (v/v) O_2, 61 ppm CO, 100 ppm NO, 0% (v/v) hidrocarburos, 83.9% (v/v) N_2. Con el fin de remover el CO_2 y CO, hemos recurrido a la utilización de convertidores catalíticos en combinación con la biorremediación mediante cultivos de la microalga *Scenedesmus dimorphus* en tres biorreactores tipo *Airlift* interconectados en serie. Estos por lo general consisten de una columna central tubular donde se inyecta el gas contaminante generando un patrón de flujo turbulento para que se favorezca la transferencia de masa de los contaminantes a la fase líquida o medio de cultivo donde se tienen sales minerales (NO_3^{-1}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}) y la biomasa conformada por las microalgas. La caldera quema diésel para llevar a cabo la generación de vapor. El máximo crecimiento de biomasa se obtuvo en el primer reactor llegando a un valor de 1.04 g/L, mientras que para el segundo y tercer reactor fue de 0.45 g/L y 0.9 g/L, respectivamente. Cabe mencionar que en el segundo reactor se presentó el fenómeno conocido como fotoinhibición, el cual se caracteriza por una disminución en el crecimiento debida al exceso de intensidad de luz por periodos largos. La remoción de CO_2, aumentó conforme pasaba el gas de un reactor a otro, siendo para el primer reactor del 21.4%, para el segundo 36.36% y para el tercero 62% de la concentración inicial. La remoción de CO por parte del convertidor catalítico fue del 75.4% y con ayuda de los biorreactores se llegó hasta una remoción del 88.5%, o sea la concentración final fue de 7 ppm.**

Palabras Clave: *microalgas, CO_2, CO, Biorreactores Airlift,* calderas

I. INTRODUCCIÓN

La generación de electricidad en México ha mostrado ser una gran fuente de contaminación atmosférica a nivel nacional [1]. En el año 2013 el sector eléctrico aportó el 19% de las emisiones nacionales de gases efecto invernadero, de las cuales 125.96 millones de toneladas fueron de CO_2, y 72,402 toneladas de CO [2]. Cabe mencionar que de las 39 principales centrales de generación eléctrica en México, 24 son termoeléctricas [3] en donde se utilizan calderas para la generación de vapor para su posterior transformación en energía eléctrica. Estas calderas requieren de la quema de combustibles tales como el diésel para poder generar vapor [4].

Dada la necesidad de regular las emisiones de estos gases existe una amplia variedad de tratamientos post-combustión, ya sean físicos, químicos y biológicos [5]. Dentro de los procesos biológicos podemos encontrar el empleo de las microalgas para llevar a cabo el tratamiento de estos contaminantes, ya que se ha reportado que pueden fijar concentraciones de CO_2 de hasta el 20% (v/v) [6], pueden utilizar los NOx como fuente de nitrógeno en su crecimiento [7], llegan a incrementar su población 10 veces más rápido que las plantas, pueden crecer en medios de composición muy simple [6] y tienen una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial, desde suplementos alimenticios hasta la obtención de biocombustibles [8]. Sin embargo, para que el CO pueda ser utilizado por las microalgas es necesario que se oxide a CO_2, es por eso que se requiere de la implementación de dispositivos que permitan oxidar este gas, como lo son los convertidores catalíticos.

Los convertidores catalíticos, convierten químicamente el CO, HC y NOx en emisiones menos nocivas como CO_2, H_2O y N_2. Frecuentemente, comprenden estructuras de cordierita revestidas con catalizadores de metales nobles, como pueden ser Pt, Pd, Rh, etc. Estos, aprovechan la energía térmica proveniente de los gases para poder llevar a cabo sus reacciones [9].

II. METODOLOGÍA

A. Materiales y Equipo

1) Caldera: Se utilizó la caldera ubicada a un lado del laboratorio de termofluidos de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco (UAM-A), de $1.3x10^6$ Kj/h de capacidad, la cual es utilizada para generar vapor en las prácticas de docencia de la carrera en Ingeniería Química de la UAM-A. El calentador utiliza diesel como combustible.

2) Convertidor Catalítico: Se compró y utilizó un convertidor catalítico para máquinas diesel de la marca MagnaFlow, para tratar los gases que provenían de la

caldera. El convertidor catalítico consistió de una estructura monolítica de cerámica recubierta de Pt, óxidos de Ce y alúmina, soportados en la matriz de cordierita que conformaban al monolito.

3) Equipo experimental: Se instaló un equipo experimental que consistió de 3 fotobiorreactores tipo *Airlift* de vidrio de 4.271 L de capacidad. Estos reactores se conectaron en serie a una línea de gases provenientes de la combustión de la caldera mencionada anteriormente. Para pasar el gas de un reactor a otro, se utilizaron bombas de aire para acuarios conectadas a una tubería de PVC. Para mantener los cultivos en agitación constante se utilizaron dispersores de aire hechos de vidrio sinterizado. El flujo de gases, fue controlado mediante válvulas de aguja y rotámetros.

4) Microorganismo: Se utilizó la microalga *Scenedesmus dimorphus*, la cual fue previamente aislada del lago de Chapultepec en la Ciudad de México (CDMX) e identificada mediante observación al microscopio óptico adaptado con contraste de fases. Las micrografías obtenidas se compararon con las imágenes de la base de datos obtenida en [10].

5) Inóculo: Los fotobiorreactores se inocularon con una suspensión de la microalga *S. dimorphus* desarrollada durante 15 días a 27°C, en medio de cultivo BG-11 [11]. Al cabo de estos 15 días, la microalga fue recolectada e inoculada en medio de cultivo nuevo pero sin contener fuente de carbono, que se sustituyó por una mezcla de aire-CO_2 al 2% (v/v). Esta mezcla se alimentó a los cultivos durante 10 días mediante burbujeo. Los cultivos se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer que fueron colocados en un agitador orbital, con un periodo de luz/oscuridad de 12 h y 1300 lux de intensidad de luz, la velocidad de agitación fue de 110 rpm. El inóculo representó el 20 % (v/v) del volumen de operación de cada reactor [12].

6) Medio de Cultivo y Preservación de la cepa: Para el cultivo y preservación de la cepa *S. dimorphus*, se utilizó el medio BG-11, en medio acuoso y tubos de agar inclinado. El medio BG-11 contenía (mg/L) [11]: $NaNO_3$, 1500; $MgSO_4$ $7H_2O$, 75; K_2HPO_4, 40; $CaCl_2$ $2H_2O$, 36; Na_2CO_3, 20; Ac. Cítrico, 6; citrato de amonio férrico, 6; EDTA, 1; H_3BO_3, 2.86; $MnCl_2$ $4H_2O$, 1.81; Na_2MoO_4 $2H_2O$, 0.39; $ZnSO_4$ $7H_2O$, 0.222; $CuSO_4$ $5H_2O$, 0.079; $Co(NO_3)_2$ $6H_2O$, 0.049. El medio de cultivo se esterilizó en autoclave a 121°C y 1.054 Kg/cm^2 (15 lb/in^2) por 15 min, para finalmente ser inoculado en los biorreactores.

B. Obtención del gas de chimenea para la alimentación de los cultivos

El gas de chimenea que se alimentó a los cultivos se obtuvo mediante el siguiente procedimiento: Se calentó el convertidor catalítico durante 2h a 350°C antes de encender la caldera. Una vez hecho esto, la caldera se encendió y se dejó pasar 5 minutos antes de captar los gases, para remover el aire que se encontraba en el interior de la cámara de la caldera. Posteriormente, el gas fue captado mediante un compresor que se encontraba conectado a un tanque de almacenamiento (Fig. 1).

1) Cultivo: Se llevó a cabo un cultivo en donde se alimentó de forma continua, el gas de combustión de la caldera del laboratorio de Termofluídos de la UAM-A al sistema de biorreactores *Airlift* interconectados en serie (Fig. 2). La alimentación del gas se llevó a cabo en serie, es decir, que el gas que salía de un reactor servía de alimentación para el siguiente reactor y así, sucesivamente. Las condiciones de operación para este cultivo fueron: Intensidad de luz = 5000 lux, Ciclo luz/oscuridad = 14/10 h y Flujo de gas = 0.1 vvm (volumen de gas/volumen de líquido* min). El pH del cultivo se mantuvo en valores de 6±1.

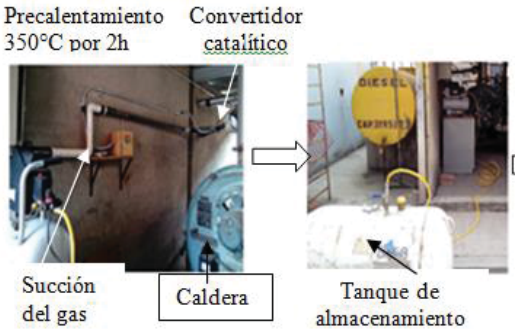


Fig. 1. Obtención del gas de chimenea

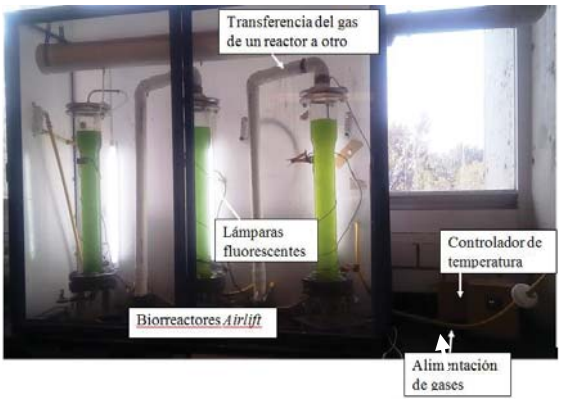


Fig. 2. Cultivo de *S. dimorphus* en los biorreactores *Airlift* conectados en serie con suministro de las emisiones de la caldera

III. MÉTODOS ANALÍTICOS

A. Determinación de CO_2 en la corriente gaseosa

El análisis de CO_2, se llevó a cabo en la corriente gaseosa tanto de la chimenea de la caldera, como a la salida de los reactores. Esto, mediante la utilización de un analizador de gases digital de la marca Bacharach.

B. Determinación de Biomasa por Densidad Óptica

La concentración de biomasa (g/L) se determinó midiendo la densidad óptica a 678 nm de longitud de onda, utilizando un espectrofotómetro visible Spectronic Instruments modelo 21D. Las lecturas obtenidas se interpolaron en una curva de calibración que relaciona la densidad óptica con el peso seco de *S. dimorphus*. El peso seco de la microalga se midió filtrando alícuotas de 10 ml a través de filtros de Papel Watman No. CF/A de 1.5 µm de tamaño de poro. Cada filtro se secó a 50°C hasta llegar a peso constante. La relación entre la densidad óptica y la concentración de biomasa de *S. dimorphus* se obtuvo mediante la ecuación (1).

$$y = 1.6795x + 0.0306 \qquad (1)$$

Donde y se refiere a la concentración de biomasa (g/L) y x a la densidad óptica a 678 nm (OD_{678}).

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición del gas de chimenea utilizado para el cultivo está descrita en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición del gas de chimenea utilizado en el cultivo

Composición del gas	O_2 (% v/v)	CO (ppm)	CO_2 (%v/v)
Antes del convertidor	2.1	61	14
Después del convertidor	2.3	15	14.1

A. Remoción de CO_2

Se observó que existía una disminución en la concentración de CO_2 a la salida del primer reactor, desde 14% (v/v) hasta 12.5% (v/v) como se muestra en la Fig. 3 observándose que la mayor remoción de CO_2 coincide con la fase de crecimiento exponencial de la microalga (Fig. 4), lo que ocurre también en los otros dos reactores. Finalmente en el día 12 la concentración del CO_2 llegó hasta 11%, lo cual significó una disminución de CO_2 en el primer reactor de 21.4%. Para el segundo biorreactor, la concentración de CO_2 alimentada fue de 11% y a la salida fue de 7%, o sea, tuvo una reducción del 36.36% (la cual es la reducción de CO_2 más grande). Para el tercer reactor, se observó una disminución paulatina o suave hasta terminar en 5.7% a los 12 días, lo cual significó una reducción del 62% del total de CO_2 alimentado a la serie de reactores.

B. Producción de biomasa

El incremento de biomasa en función del tiempo mostró una fase exponencial del día 6 al 9, llegando a un incremento máximo en el 9 día con una biomasa máxima de 1.09 g/L y 0.9 g/L para el 1er y 3er reactor respectivamente, mientras que en el 2º reactor se observó un crecimiento máximo de 0.45 g/L. Este reactor mostro ser muy diferente debido a que se presentó un proceso de fotoinhibición que se observó en el día 4 y 5. Este fenómeno se caracteriza por una larga exposición a intensidades de luz por encima de la Intensidad de luz de saturación de la microalga en donde se ven afectados (se dañan) los conjuntos de pigmentos que se encuentran en los cloroplastos, inhibiendo la activación de la fotosíntesis, ocasionando una disminución en el crecimiento [13, 14], y aunque se trató de corregir en el día 8 ya no fue posible obtener más biomasa para el día 12. Finalmente, la concentración inicial de CO_2en el tercer reactor por día fue por lo general 0.5 % mayor a la concentración de CO_2 a la salida. La concentración de CO_2 al final del proceso fue del 5.3% (v/v).

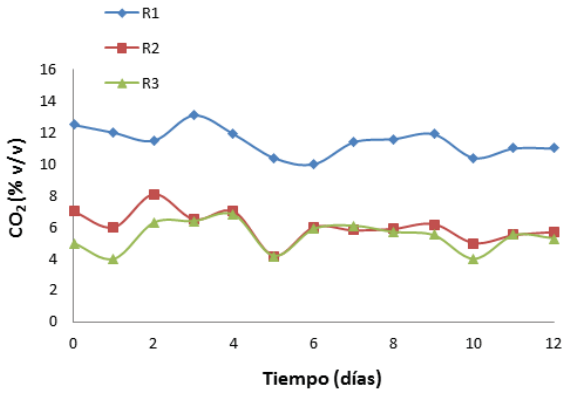


Fig. 3. Consumo de CO_2 en base a la configuración en de los biorreactores en serie

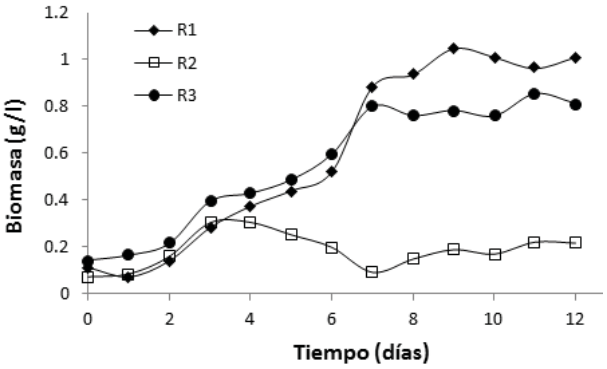


Fig. 4. Producción de biomasa para cada uno de los biorreactores

C. Remoción de CO

Se observó una disminución del CO alimentado en el primer reactor de 15 ppm a 7 ppm lo cual podría estar relacionado con la formación de carbonilos de Fe ($Fe_3(CO)_{12}$), Co ($Co_2(CO)_8$) o Mo ($Mo(CO)_6$) en solución acuosa dentro del medio de cultivo [15]. Este proceso de absorción se presentó principalmente en el primer biorreactor. En el segundo y tercer biorreactor no se observaron cambios de concentración de CO, llegando a una concentración promedio final de CO de 7 ppm al final del sistema de reactores (Fig. 5).

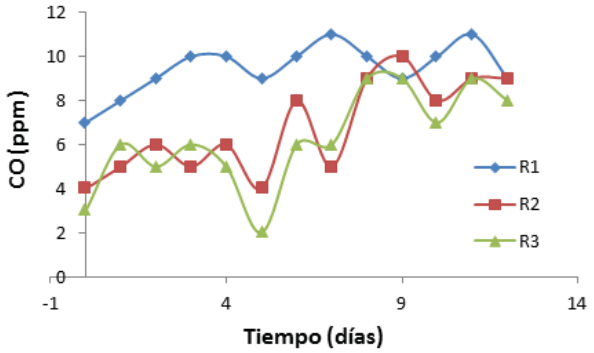


Fig. 5. Remoción de CO en base a la configuración en de los biorreactores en serie.

VI. CONCLUSIONES

El sistema de reactores en serie removió un 62% del CO_2 presente en las emisiones de chimenea, mientras que el conjunto de el convertidor catalítico y el sistema de reactores logró remover un 88.5% de la concentración inicial de CO. En general, este sistema de reactores puede ser una buena estrategia en la remoción de CO_2 y otros contaminantes que provienen de los gases de combustión. sin embargo, hay que continuar estudiando las variables así como la adecuada configuración del sistema evitando que se produzcan fenómenos como la fotoinhibición, para lograr un desarrollo óptimo de las microalgas y por lo tanto una elevada remoción de contaminantes.

VII. REFERENCIAS

[1]. López, M.T., Zuk, M., Garibay, V., Tzintzun, G., Iniestra, R. y Fernández, A. Health impacts from plant emissions in Mexico. *Atmospheric Environment*. vol. 39, pp. 1199-120, 2005.

[2]. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Inventario Nacional de Emisiones de Gases efecto invernadero-Sectores 2013. Disponible en: http://www.inecc.gob.mx. 2015.

[3]. Comisión Federal de Electricidad. Datos técnicos de las principales centrales de la CFE en operación en 2012. Disponible en: http://www.caname.org.mx/index.php/component/content/article?id=513. 2012.

[4]. Siegenthaler, U., Stocker, T.F., Monin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., *et al*. Stable carbon cycle-climate relationship during the late Pleistocene. *Science*. vol. 310, pp. 7 – 1313, 2005.

[5]. Wang B., Li Y.Q., Wu N. y Lan C.Q. CO_2 bio-mitigation using microalgae. *Appl Microbiol Biotechnol*. Vol. 79, pp. 18 – 707, 2008.

[6]. Chang, E.H. y Yang, S.S. Some characteristics of microalgae isolated in Taiwan for biofixation of carbon dioxide. *Bot Bull Acad*. vol. 44, pp. 43-52, 2003.

[7]. Nagase H., Yoshihara K., Eguchi K., Okamoto Y., Murasaki S., Yamashita R., *et al*. Uptake pathway and continuous removal of nitric oxide from flue gas using microalgae. *Biochem Eng*. vol. 7, pp. 6-241, 2001.

[8]. Priyadarshani I. y Rath B. Comercial and industrial applications of microalgae - A review. *J. Algal Biomas Utln*. vol. 3, No. 4, pp. 89 – 100, 2012.

[9]. Martins K.C., Soto P.F., Silva J.A. y Dos Santos A.M. Estudio del empleo de un convertidor catalítico para las emisiones gaseosas en un motor de ignición por chispa usando etanol como combustible. *Revista Ingeniería Mecánica. Instituto Politécnico José Antonio Echeverría Cuba*. vol. 8, No. 1, pp. 39 – 46, 2005.

[10]. http://www.algaebase.org

[11]. Jiang, Y., Zhang, W., Wang J., Chen, Y., Shen, S., y Liu, T. Utilization of simulated flue gas for cultivation of *Scenedesmus dimorphus*. *Bioresourse Technology*. vol. 128, pp. 359-364, 2013.

[12]. Olguín E. J. International Training Course. The use of microalgae for the removal of pollutants and for the production of biofuels. Xalapa, Veracruz, México. 2013.

[13]. Lehninger, A. Principios de Bioquímica. 2ªEd. pp. 571 – 584, 1992.

[14]. Vunjak-Novakovic G., Kim Y., Wu X., Berzin I. y Merchuk J.C. Air-Lift Bioreactors for Algal Growth on Flue Gas: Mathematical Modeling and Pilot-Plant Studies. *Ind. Eng. Chem. Res*. vol. 44, pp. 6154 – 6163, 2005.

[15]. Jolly W.L. Modern Inorganic Chemistry, McGraw Hill Int. Ed. Chemistry Series, 1985.

Fabricación de nanopartículas de bismuto-carbono

R. Aguilaro Osorio*, M. Garduño Zavala
Instituto Politécnico Nacional. SEPI-ESIME Zacatenco. Edificio 5, 3er. Piso Col. Lindavista, C.P. 07738, Ciudad de México
*raguilaro@ipn.mx

S. Muhl
Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México
Coyoacán, Ciudad de México, D.F. C.P. 04510, México
muhl@unam.mx

Resumen. El estudio de las nanopartículas es un campo de gran relevancia en la actualidad debido a que ofrecen una amplia gama de aplicaciones, incluyendo microelectrónica, óptica, catálisis, fotografía, medicina, en dispositivos fotovoltaicos, entre otras. Las nanopartículas pueden estar constituidas por oro, plata, hierro, titanio, bismuto, etc. También se pueden obtener aleaciones combinando dos o más metales. Varias publicaciones han mostrado que el bismuto a nanoescala es un elemento que ofrece un gran potencial en diferentes aplicaciones y sobre todo en la generación de energía eléctrica aprovechando la energía solar. En este artículo se presenta la fabricación de nanopartículas de bismutos-carbono, utilizando el método de descarga de arco en un medio acuoso o sumergido a diferentes duración de pulsos y voltajes. Para comprobar la existencia de las nanopartículas de bismuto-carbono, determinar su estructura y su tamaño se utilizó un microscopio electrónico de barrido, MEB. Para la caracterización de la composición química de las nanopartículas fabricadas se utilizó la técnica de espectroscopia de dispersión de energía, EDS. Del análisis de las imágenes obtenidas con el MEB se observaron nanopartículas de bismuto-carbono con un diámetro promedio 34 nm cuando se aplicó un voltaje de 30 V y una duración de pulso de 140 μs, de 63 nm con un voltaje de 40 V y una duración de pulso de 140 μs, de 469 nm con voltaje de 70 V y 270 μs. Del análisis morfológico del material fabricado se observó que al utilizar menor voltaje y duración de pulso se obtuvieron nanopartículas esféricas. Mientras que en las obtenidas con mayor voltaje y mayor duración de pulso se produjeron grandes cantidades de hojuelas y fibras y menores cantidades de partículas esféricas. Las principales características de las nanopartículas esféricas, elipsoidales o tubulares son su bajo peso, su elasticidad y su conductividad térmica.

Palabras claves: *Nanopartículas metálicas, método de descarga de arco sumergido, bismuto, nanopartículas de bismuto-carbono.*

I. INTRODUCCIÓN

La investigación sobre nanopartículas [1-3] se ha incrementado en los últimos años, debido a que tiene una amplia gama de aplicaciones incluyendo microeléctrónica, óptica, catálisis, fotografía, dispositivos fotovoltaicos, entre otras. Las nanopartículas pueden estar constituidas por oro, plata, hierro, titanio, bismuto, etc. También se pueden obtener aleaciones combinando dos o más metales.

Varios autores [2, 4-6] y la publicación de la Comunidad Europea [3], muestran que el bismuto ha atraído la atención de muchos investigadores. Las propiedades del bismuto ofrecen un gran potencial en diversas aplicaciones. En cuanto a dispositivos fotovoltaicos este elemento promete ser un gran potencial en la fabricación de celdas solares y en el aumento de la eficiencia de la conversión de energía en estos dispositivos. El bismuto es un elemento no tóxico, por lo cual es considerado como un elemento verde.

De acuerdo al 2009 Minerals Yearbook [7] y a Horizont 2020 [3] México es el segundo productor de bismuto en el mundo después de China. Esto ha generado algunos proyectos de investigación en el aprovechamiento del bismuto para fabricar nanopartículas metálicas, entre los cuales se puede mencionar el Proyecto BisNano que se realizó entre México y la Comunidad Europea, en el cual colaboraron investigadores de distintas universidades de Europa y de México. El objetivo de este proyecto fue explorar las propiedades y aplicaciones del bismuto a escala nanométrica.

En aplicaciones solares [5] se han realizado estudios que demuestran que las nanopartículas de óxido de bismuto combinadas con polianilina, aumentan la eficiencia de la conversión de energía de un dispositivo fotovoltaico. Algunos investigadores [8-9] han estudiado las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de las nanopartículas de bismuto de ferrita, de bismuto y plata, y de las nanopartículas del bismuto sobre un material matriz de polímeros. Al-Hossainy y colaboradores [10] realizaron una revisión biográfica enfocada a la aplicación del bismuto a escala nanométricas. Estas investigaciones han demostrado el potencial que tiene el bismuto en diferentes aplicaciones y sobre todo en la generación de energía eléctrica utilizando la energía solar.

El propósito de este artículo es describir la fabricación de nanopartículas de bismuto-carbono utilizando el método de descarga de arco en un medio acuoso a diferente duración de pulsos y diferentes voltajes.

II. IMPORTANCIA DE LA APLICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO EN EL DESARROLLO Y MEJORAMIENTO DE LOS DISPOSITIVOS FOTAVOLTAICOS

Varios investigadores [11-14] han demostrado que la aplicación de la nanotecnología en la generación de energía eléctrica ofrece un gran potencial en el aumento de la eficiencia de la conversión de energía solar. Además, contribuirá a la independencia energética de los hidrocarburos.

Actualmente, los recursos energéticos se basan principalmente en los hidrocarburos. Sin embargo, estas fuentes no son renovables, por lo cual se tiene la necesidad de

Los autores agradecen el apoyo recibido para el desarrollo de esta investigación al Instituto Politécnico Nacional, Proyecto SIP: 20161378.y al Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM.

buscar fuentes alternas de energía, así como tomar en cuenta que los hidrocarburos contaminan el medio ambiente. El aprovechamiento de la energía solar constituye una alternativa potencial para suplir las necesidades de electricidad mundial, a través de dispositivos fotovoltaicos. De acuerdo a la base de datos estadísticos del Centro de Análisis de Información sobre Dióxido de Carbono, División de Ciencias Ambientales del Laboratorio Nacional de Oak Ridge [15] se producen 318,047,440,200 toneladas de dióxido de carbono, anualmente, generadas por los vehículos automotores, la industria, entre otros. Las celdas solares son una alternativa para proveer de energía a los vehículos y diversos procesos industriales, de esta manera disminuir el consumo de combustibles fósiles.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía solar en electricidad, en la actualidad se está promoviendo la utilización de este recurso natural en la electrificación de zonas rurales donde la electricidad no está disponible o como fuente energética complementaria en zonas urbanas. Además, el aprovechamiento de la energía solar a través de celdas o paneles solares como fuente de energía, incluye un bajo costo de operación y garantiza que el sistema funcione a largo plazo sin mayores costos. De acuerdo a las investigaciones realizadas por Green [6] el crecimiento del mercado en esta área se ha incrementado hasta un 30% en los últimos años. En Japón y Alemania existen proyectos subsidiados por el gobierno para el uso residencial de energía fotovoltaica.

Stephen Fahr y colaboradores [16] del Instituto de Materia Condensada y Óptica del Estado Sólido de Alemania, adicionaron nanopartículas metálicas a celdas solares de silicio, de acuerdo a los resultados obtenidos se observó que la eficiencia de éstas celdas aumentó en un 16%.

México ocupa el doceavo lugar en capacidad de producción de energía fotovoltaica, el territorio nacional tiene una radiación solar de 5 kW/m^2 al día, convirtiendo al país en uno de los mejores lugares del mundo para explotar este recurso [17]. Sin embargo, en México, no se le ha dado la importancia a esta fuente de energía natural, debido a que se cuenta con fuentes de energía fósiles, sin considerar que éstas no son renovables y que causan un gran daño ambiental, por lo cual es necesario orientar las nuevas investigaciones en busca de fuentes alternas de energía para satisfacer las necesidades del país.

III. FABRICACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO-CARBONO UTILIZANDO EL MÉTODO DE DESCARGA DE ARCO EN MEDIO ACUOSO

A. Descripción del quipo de descarga de arco en medio acuoso

El método de arco eléctrico sumergido [18-24] es una técnica utilizada para la fabricación de nanopartículas, similar al método de arco eléctrico, en el cual se utiliza un medio acuoso en lugar de un gas inerte. Las principales ventajas de este método son: que no requiere de un equipo de vacío, disminuye la pérdida del material producido y minimiza los daños a la salud, esto se debe a que las partículas se concentran en un medio acuoso, evitando que se dispersen en el ambiente.

Debido a que no se disponía de un equipo comercial para la fabricación de las nanopartículas de bismuto-carbono, aplicando el método de descarga en un medio acuoso, fue necesario construir un equipo para este fin, el cual se muestra en la Fig. 1 y está constituido por un sistema electrónico que controla el voltaje y el ancho de pulso, también incluye un contador de disparos, una fuente DC, marca Sorensen modelo DCS 150-7, una válvula neumática, un banco de capacitares, un osciloscopio marca HP, modelo 54522A de 500 MHz de ancho de banda, una bomba para la recirculación de medio acuoso y un tubo de vidrio, en un extremo se colocó el electrodo de carbono, mientras que el otro extremo se colocó el electrodo de bismuto.

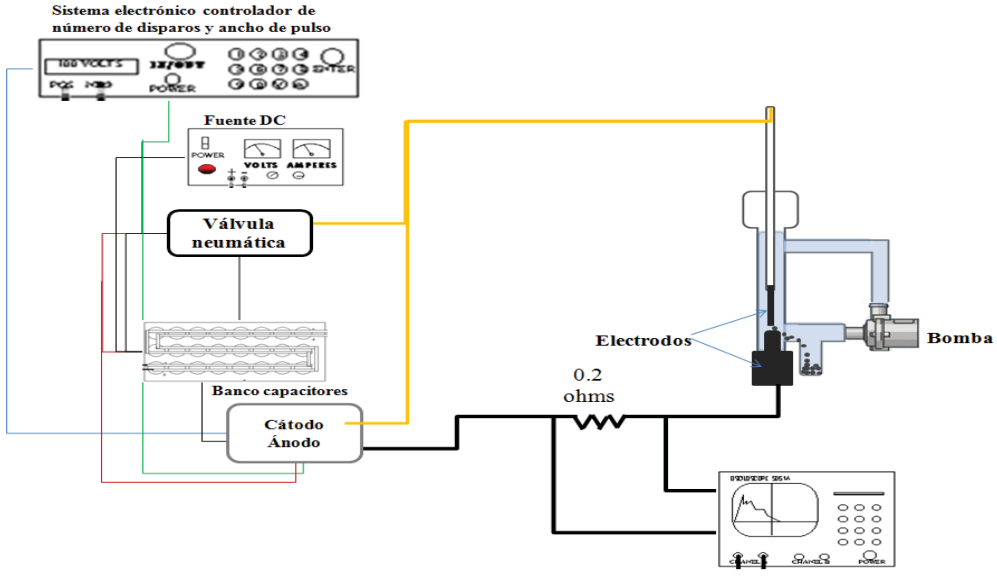


Fig. 1. Diagrama esquemático del equipo de descarga de arco en un medio acuoso

B. *Condiciones experimentales*

Para la fabricación de las nanopartículas de bismuto-carbono se utilizaron electrodos de bismuto y carbono con una pureza del 99%, aplicando voltajes de 30 a 70 Volts con duración de pulsos de 140, 270 y 580 μs. En la tabla 1 se muestran las condiciones para la fabricación de las nanopartículas.

El proceso de fabricación de las nanopartículas utilizando el método de descarga de arco en un medio acuoso se realizó de la siguiente manera:

Primero se limpió el tubo de vidrio con metanol con la finalidad de remover el polvo y cualquier residuo que pudiera afectar la pureza de las nanopartículas obtenidas.

El electrodo de carbono se colocó en la base del tubo de vidrio y el electrodo de bismuto en el porta electrodo, como se muestra en la Fig. 2, los electrodos se colocaran centrados para que en el momento en que se realizara la descarga, los extremos de ambos electrodos estuvieran en contacto. El tubo de vidrio se llenó con agua desionizada y se colocó en un soporte universal.

Después se encendió la bomba. Simultáneamente se encendieron el control de voltaje, el sistema de capacitores, la fuente DC y se ajustaron los voltaje y la duración de los pulsos requeridos. Después de concluir la fabricación se mantuvo funcionando la bomba durante 5 minutos para recolectar la mayor cantidad de las nanopartículas en los depósitos. Las nanopartículas de bismuto-carbono obtenidas se depositaron en un sustrato de silicio con una jeringa gota a gota para evaporar el medio acuoso dejando solo las nanopartículas.

C. *Caracterización estructural, morfológica y la composición química*

El análisis de la morfología y del tamaño de las nanopartículas fabricadas se realizó aplicando la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB). En esta investigación se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido, el microscopio JSM-7600F del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM, y el microscopio S-5500 Hitachi, perteneciente al Centro de Investigación de Energía, UNAM, Temixco, Morelos. Para la caracterización de la composición química de las nanopartículas fabricadas se utilizó la técnica de espectrometría de energía dispersiva (EDS) en combinación con el microscopio JSM-7600F.



Fig. 2. Electrodos centrados dentro de tubo de vidrio.

IV. RESULTADOS

A. *Fabricación de nanopartículas bismuto-carbono*

Los parámetros principales para la fabricación de nanopartículas bismuto-carbono fueron el voltaje y la duración del pulso. Del análisis de la caracterización utilizando las técnicas de MEB y EDS se verificó la producción y los tamaños de las nanopartículas de bismuto-carbono a diferentes voltajes y duración de pulsos.

Del análisis obtenido con la técnica MEB se pudo observar el efecto de los distintos voltajes y duración de pulsos sobre la morfología de la estructura de las nanopartículas fabricadas. En la Fig. 3 se ilustra la morfología de la muestra fabricada con un voltaje de 30V y una duración de pulsos de 140 µs. De esta figura se pueden observar grandes cantidades de nanopartículas esféricas, pequeñas acumulaciones de nanopartículas y algunas hojuelas.

En la imagen de la Fig. 4 se muestra la morfología de una muestra fabricada con un voltaje de 70 V y una duración de pulso de 270 µs. De esta imagen se observa una aglomeración de nanopartículas y también se pueden apreciar hojuelas de grandes tamaños.

Tabla 1. Condiciones para la fabricación de las nanopartículas utilizando el método de descarga de arco en un medio acuoso

Cátodo	**Ánodo**	**Medio acuoso**	**Voltaje [V]**	**Número de disparos**	**Duración de pulso [μs]**	**Flujo** [l/h]
Bismuto 3 mm □	Carbono 4 mm □	Agua desionizada	30-70	50-250	580	1.5
Bismuto 3 mm □	Carbono 4 mm □	Agua desionizada	30-70	50-250	270	1.5
Bismuto 3 mm □	Carbono 4 mm □	Agua desionizada	30-70	50-250	140	1.5

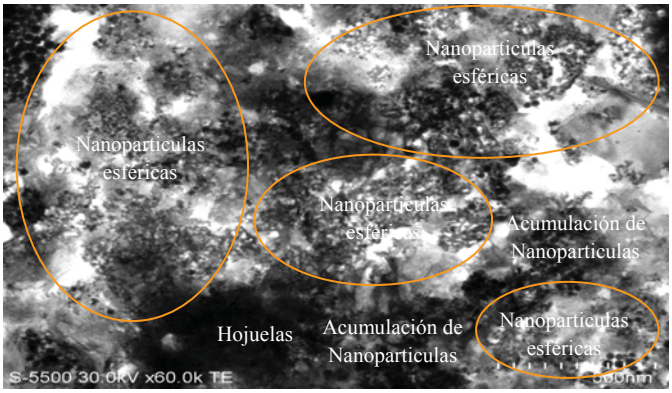


Fig. 3. Imagen SEM. Condiciones de muestra: 30 V y 140 µs.

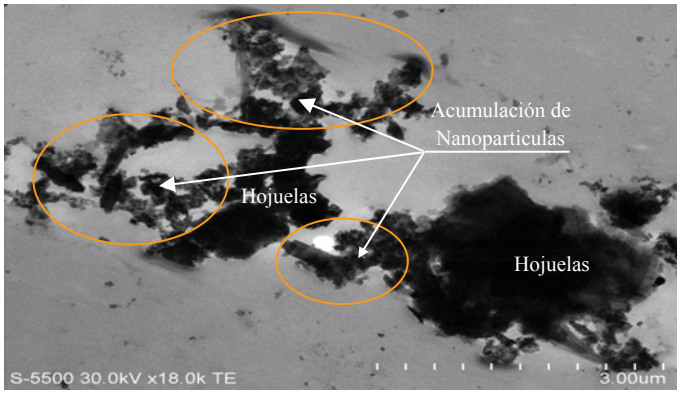


Fig. 4. Imagen SEM. Condiciones de muestra: 70 V y 270 µs.

Los resultados muestran que al aumentar los voltajes y el pulso de duración de la fabricación de las nanopartículas a 70 V y 580 µs la producción de hojuelas aumentó considerablemente y se obtuvieron nanopartículas esféricas en menor cantidad (Fig. 5).

Con la técnica MEB se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas de las muestras. En la tabla 2 se muestra el tamaño de las nanopartículas fabricadas a diferentes voltajes y duración de pulsos. De esta se puede observar que el tamaño de las nanopartículas depende del voltaje y la duración de pulsos durante la fabricación, a menor voltaje y duración de pulsos se obtuvieron nanopartículas de menor tamaño.

De acuerdo a este análisis el mejor resultado se obtuvo con las muestras fabricadas con 30 V y 140 µs debido a que se obtuvo una estructura con mayor cantidad de nanopartículas esféricas y menor cantidad de hojuelas. También se observó que a menor voltaje y duración de pulsos se obtuvieron nanopartículas de menor tamaño.

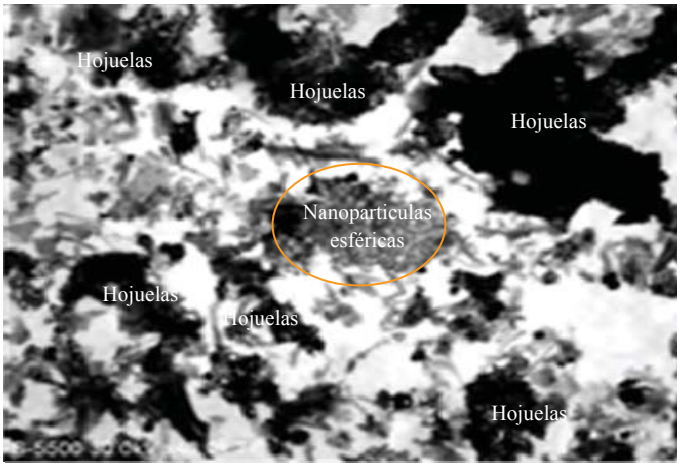


Fig. 5. Imagen SEM. Condiciones de muestra: 70 V y 580µs.

Con las técnicas MEB-EDS se verificó la composición química de las nanopartículas, las cuales están constituidas principalmente de bismuto y carbono

B. Resultados obtenidos con la técnica de caracterización SEM-EDS

La técnica EDS en combinación con MEB es una técnica analítica utilizada para la caracterización de la composición química de una muestra. En las nanopartículas fabricadas por el método de descarga de arco sumergido, se efectuó este análisis para determinar su composición química. En la Fig. 6 se muestra el especto característico de las nanopartículas, las cuales están conformadas por bismuto y carbono, también hay una cantidad de Cu, esto se debe a que las nanopartículas fueron depositadas en rejillas de cobre para poder realizar este análisis.

En la Fig. 7 se ilustran el espectro de dos muestra del material fabricado con el cual se confirma la presencia de bismuto y carbono.

Tabla 2. Tamaños de las nanopartículas a diferentes voltajes y duración de pulsos

Composición	Voltaje [V]	Duración de pulso [µs]	Tamaño [nm]
BiC	30	140	34
BiC	40	140	65
BiC	70	270	353

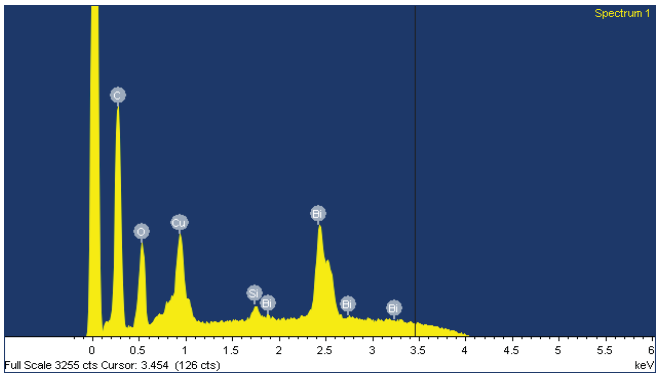


Figura 6. Espectro característico de las nanopartículas de bismuto y carbono

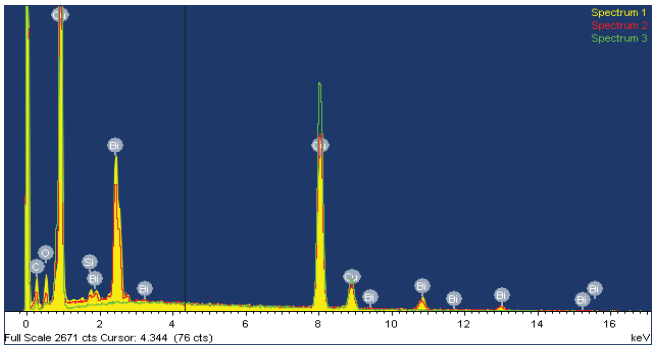


Figura 7. Comparación de los 3 espectros obtenidos de las nanopartículas de bismuto y carbono.

CONCLUSIONES

Se fabricaron 550 mg de nanopartículas de bismuto carbono satisfactoriamente, en un solo proceso. Con la técnica de MEB se analizó la morfología de las nanopartículas. De las imágenes obtenidas con MEB se observó que con el menor voltaje y duración de pulso de 30 V y 140 µs respectivamente, se obtuvo una gran cantidad de nanoparticulas esféricas, mientras que con voltajes y duración de pulsos mayores se obtuvo una menor cantidad de partículas esféricas y una mayor cantidad de hojuelas. También se observó que a menor voltaje y duración de pulsos se obtuvieron nanopartículas de menor tamaño. Con las técnicas MEB-EDS se verificó la composición química de las nanopartículas, las cuales están constituidas principalmente de bismuto y carbono. El haber logrado fabricar está aleación de bismuto carbono en esta investigación es un estímulo para continuar investigando sus propiedades fotovoltaicas, y poder utilizar el bismuto que es un producto que se encuentra en grandes cantidades en nuestro país, en el aprovechamiento de la energía solar.

REFERENCIAS

[1] J. Blackman. “Metallic nanoparticles. Handbook of Metal Physics. Houston, Texas, 2009.

[2] M. Garduño Zavala. “Fabricación de nanopartículas metálicas para aplicaciones fotovoltaicas”. Tesis de Maestría. SEPI ESIME ZAC, Instituto Politécnico Nacional. México. 2012.

[3] Horizont 2020. The EU Framework Programme for Research and Innovation. “More than a metal – a boost for bismuth through nanotechnology”. 2015.

[4] V. Campos Ibarra. “Efecto antimicrobiano de nanopartículas de bismuto sobre especies bacterianas de la cavidad oral”. Tesis en maestría en ciencias. México, UNAM, 2011, p. 67.

[5] W. E. Mahmoud, Y. Al-Ghamdi “Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties”. Polymers Advance Technologies, 2009.

[6] M. A. Green. “Recent developments in photovoltaics”. Solar Energy, 76. 2004, pp. 3-8.

[7] USGS. Science for a changing world. 2009 Minerals Yearbook. Bismuth. http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/

[8] C. Van der Horst, B. Silwana, E. Iwuoha and V. Somerset. “Synthesis and Characterization of Bismuth-Silver Nanoparticles for electrochemical Sensor Applications”. Journal Analytical Letters. Vol. 48, 2015.

[9] K. Chybczynsk, P. Ławniczak, B. Hilczer, B. Łeska, R. Pankiewicz, A. Pietraszkoc, L. Kepinskic, T. Kałuskid, P. Cieluchd, F. Matelskie and B. Andrzejewski. “Synthesis and Properties of Bismuth Ferrite Multiferroic”. Nanoflowers”. Journal of Materials Science. 2014.

[10] A. F. Al-Hossainy, A.A.I. Abd-Elmageed, Th.A. Ibrahim. “Synthesis, structural and optical properties of gold nanoparticle-graphene-selenocysteine composite bismuth ultrathin film electrode and its application to Pb(II) and Cd(II) determination”. Arabian Journal of Chemistry. 2015.

[11] Fundación Accenture y Fundación de la Innovación Bankinter. Nanotecnología. La revolución industrial del Siglo XXI. Madrid, España, 2006.

[12] M. J: Pitkethly**.** “Nanomaterials – the driving force”. Nanotoday. Elsevier. Diciembre, 2004, pp. 20-29.

[13] H. Norppa, L. Pylkkänen, K. Savolainen, H. Alenius, H. Hämeri, G. Flack,T. “Nanohealth-Research on safety of nanoparticles”. Helsinki, Finlandia. Abril, 2008.

[14] U.S. Department of Energy Solar Technologies Market Report. Energy efficiency & renewable energy. Enero, 2010.

[15] Carbon Dioxide Analysis Center. Enviromental Sciences Division. Oak Ridge National Laboratoty, Tennessee, USA. Datos.bancomundial.org/indicador/EN.ATM.CO2E.KT. 2013.

[16] S. Fahr, C. Rockstuhl, F. Lederer. “Metallic nanoparticles as intermediate reflectors in tandem solar cells”. Appl. Phys. Lett, 95. Jena, Alemania. Agosto, 2009.

[17] J. Urbano, "¿Cómo funciona una celda fotovoltaica?" http://espacioverde.org.mx/web/

[18] J. Lung, J. Huang, D. Tien D, C. Liao, K. Tseng, T. Tsung, W. Kao, T. Tsai, C. Jwo, H. Lin y L. Stobinski. "Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water". Journal of alloys and compounds, 434, 435. Octubre 2006. pp. 655-658.

[19] L. Chen. "Preparation of TiO2 nanoparticles by submerged arc nanoparticle synthesis system". Journal of alloys and compounds 495. Octubre 2009, pp. 476-480.

[20] K. Imasaka, Y. Kanatake, Y. Ohshiro, J. Suehiro y M. Hara. Production of carbon nanoonions and nanotubes using an intermittent arc discharge in water. Thin solid films 506-507. Septiembre, 2005, pp. 250-254.

[21] B. Xu, J. Guo, X. Wang, X. Liu, y H. Ichinose. "Synthesis of carbon nanocapsules containing Fe, Ni, or Co by arc discharge in aqueous solution". Carbon 44. Mayo 2006, pp. 2631-2634.

[22] D. Bera, S. Kuiry, M. McCutchen, A. Kruize, H. Heinrich, M Meyyappan y S. Seal. "In-situ synthesis of palladium nanoparticles-filled carbon nanotubes using arc-discharge in solution". Chemical physics letters 386. Junio, 2004. pp. 364-368.

[23] I. Alexandrou, H. Wang, N. Sano y G.A.J. Amaratunga. "Structure of carbon onions and nanotubes formed by arc in liquids". Journal of Chemical Physics. Vol. 120, Num. 2. Junio, 2004, pp. 1055-1058.

[24] A. Faisal, A. Keiteb, y M. Jaleel. "Synthesis of carbon nanomaterials in deionized water with and without catalyst using arc discharge technique". Eng. and tech. journal. Vol. 29, Num. 2. Enero, 2011.

Degradación de residuos agrícolas del Estado de Sinaloa para la obtención de bioetanol 2G

LI Beltrán-Arredondo

Facultad de Ciencias Químico-Biológico
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, Sinaloa. México
laura_beltran_a@hotmail.com

M Baldenebro Cervantes, SR Hernández-Leyva, FR Quiroz-Figueroa, LD Castro-Ochoa, C Castro-Martínez.

Departamento de Biotecnología Agrícola
IPN-CIIDIR Unidad Sinaloa
Guasave, Sinaloa. México

***Resumen*— Actualmente existe un gran interés en el uso de biomasa vegetal residual para la obtención de biocombustibles. En Sinaloa, se generan una gran cantidad de residuos agrícolas que pueden ser aprovechados en la producción de bioetanol, sin embargo, estos residuos requieren un pretratamiento con el fin de hacer accesible la celulosa a la degradación enzimática, paso requerido para la obtención de azúcares fermentables. En el presente trabajo se evaluó la degradación de rastrojos de maíz, frijol y garbanzo para la obtención de azúcares fermentables utilizando diferentes métodos de pretratamiento (H_2SO_4 y ultrasonido) y enzimas celulolíticas. Los resultados obtenidos mostraron una hidrólisis enzimática más efectiva en los rastrojos pretratados con ambos métodos que en aquellos sin pretratar, con una mayor liberación de azúcares reductores en los pretratamiento con H_2SO_4 y ultrasonido para rastrojo de maíz (119.10 y 120.24 mg/g), y ultrasonido para rastrojo de frijol y garbanzo (112.28 y 72.38 mg/g). Las imágenes microscópicas obtenidas antes y después de realizar el pretratamiento muestran un daño en la estructura, evidente en la separación de las fibras lignocelulósicas. Aumentando este daño en la hidrólisis de las muestras pretratadas.**

Palabras Clave*— *Bioetanol 2G, Residuos agrícolas, Pretratamientos, Sacarificación enzimática

I. Introducción

Actualmente existe gran interés en el uso de biomasa vegetal residual para la obtención de biocombustibles. Principalmente el bioetanol de segunda generación (2G), que se produce a partir de materia lignocelulósica como residuos agrícolas (tallos, hojas, rastrojos, etc.), hierbas, cultivos leñosos y desechos de papel [1]. Las características estructurales y químicas de los residuos lignocelulósicos, hacen posible su degradación a través de procesos físicos, químicos y enzimáticos, que convierten esta biomasa en azúcares fermentables, utilizables en la producción de bioetanol [2]. La biomasa vegetal está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa, polímero formado por residuos de D-glucosa unidos por enlaces glucosídicos β-1,4 es el polisacárido más abundante que compone la pared celular de las plantas y es degradada por enzimas celulolíticas en azúcares fermentables [3]. En Sinaloa, se generan una gran cantidad de residuos agrícolas que pueden ser aprovechados en la producción de bioetanol; sin embargo, estos residuos requieren un pretratamiento, mediante procesos físicos, químicos o mecánicos que separan la lignina de los polisacáridos y reducen la celulosa cristalina haciendo los enlaces glucosídicos más accesibles para la degradación enzimática con celulasas, paso requerido para la obtención de azúcares utilizados como sustrato en la fermentación alcohólica [4]. El objetivo del presente trabajo es evaluar la degradación de rastrojos de maíz, garbanzo y frijol generados en el estado de Sinaloa, para la obtención de azúcares fermentables utilizando diferentes métodos de pretratamiento (H_2SO_4 y ultrasonido) y enzimas celulolíticas.

II. Materiales y Métodos

A. *Materiales*

Los experimentos fueron realizados usando tres diferentes residuos agrícolas: rastrojo de maíz, frijol y garbanzo, que fueron recolectados de campos agrícolas del noroeste del estado de Sinaloa. Las muestras de rastrojo colectadas, fueron lavadas para eliminar los residuos de polvo y secadas a 60°C por 48h. La biomasa seca fue tratada mecánicamente para su reducción de tamaño (1 mm) y posteriormente almacenada a temperatura ambiente.

B. *Pretratamiento de biomasa lignocelulósica*

Los rastrojos de maíz, garbanzo y frijol recolectados, fueron pretratados con dos diferentes métodos: con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y con ultrasonido. Para el pretratamiento con H_2SO_4 se usaron diferentes concentraciones de ácido (1-2% p/v) y tiempos de exposición (0.5-1 h). El pretratamiento fue llevado a cabo a 120°C. Después de la hidrólisis, las muestras fueron centrifugadas y se cuantificó la cantidad de azúcares reductores liberados en el sobrenadante, mediante el método del ácido dinitrosalicílico (DNS) [5].

El pretratamiento con ultrasonido de los tres rastrojos fue llevado a cabo utilizando un procesador ultrasónico Hielscher (UP200S). La biomasa lignocelulósica fue irradiada con ultrasonido a 24 kHz a diferentes condiciones de operación, variando el rango de amplitud (40-100 %), temperatura (25-50°C) y tiempo (0.5-30 min). Después del pretratamiento, la

biomasa fue filtrada, y el residuo sólido fue secado a 60° para su posterior análisis [6]. En el pretratamiento con ultrasonido fue evaluado el contenido de celulosa para determinar las mejores condiciones de pretratamiento [7].

C. *Hidrólisis enzimática*

Una vez seleccionados los mejores pretratamientos para cada uno de los rastrojos evaluados, tanto con H_2SO_4 y ultrasonido se llevó a cabo la sacarificación enzimática para comparar ambos métodos. La hidrólisis enzimática se realizó con la celulasa comercial de *Trichoderma reesei* a 50°C durante 24 h [8]. Se evaluó la liberación de azúcares reductores mediante el método de DNS [5].

D. *Observación del cambio estructural de biomasa*

El cambio en la estructura de la biomasa fue observado por microscopia estereoscópica. Se utilizó un estereoscopio Leica, con un aumento de 15X, para observar la estructura de los rastrojos de maíz, garbanzo y frijol pretratados y sin pretratar, además se observó el cambio en la estructura de la biomasa después de la hidrólisis enzimática.

III. Resultados y Discusión

A. *Pretratamiento de biomasa lignocelulósica*

Se llevaron a cabo diseños de experimentos factoriales para conocer las mejores condiciones de pretratamiento con H_2SO_4 y con ultrasonido para cada uno de los rastrojos.

En el pretratamiento con H_2SO_4 se evaluó la liberación de azúcares reductores a la fracción líquida después del pretratamiento. Para el rastrojo de maíz las mejores condiciones resultaron a una concentración de 2% v/v de H_2SO_4 y 1h de pretratamiento con una liberación de azúcares reductores de 29.48± 1.4 mg/mL. Para el rastrojo de garbanzo la mayor liberación de azúcares reductores se obtuvo en las mismas condiciones que las resultantes para el rastrojo de maíz, con una concentración de azúcares reductores de 20.66 ± 0.24 mg/mL. Para el rastrojo de frijol hubo una mayor liberación de azúcares con 1.5% v/v de H_2SO_4 y 1h de pretratamiento (22.22 ± 0.90 mg/mL).

Por otra parte, las condiciones óptimas para el pretratamiento con ultrasonido de los rastrojos fueron diferente para cada uno de ellos. Para rastrojo de maíz fueron con 100% de amplitud y 30 min, para rastrojo de frijol fue 40% de amplitud y 30 min, y para rastrojo de garbanzo de 100% de amplitud y 5 min, todas a una temperatura de 25°C. El contenido de celulosa fue mayor a los valores de los rastrojos sin pretratar (67 ± 0.32, 74.8 ± 1.95 y 77.2 ± 0.16 %, respectivamente).

B. *Hidrólisis enzimática*

Después de conocer las mejores condiciones de los pretratamiento, se llevó a cabo la hidrólisis enzimática con celulasas, siendo esta más efectiva en los rastrojos pretratados que en aquellos sin pretratar (Fig. 1), se cuantificó una mayor liberación de azúcares reductores en los pretratamiento con H_2SO_4 y ultrasonido para rastrojo de maíz (119.10 ± 0.87 y 120.24 ± 1.92 mg/g), y ultrasonido para rastrojo de frijol y garbanzo (112.28 ± 0.45 y 72.38 ± 0.54 mg/g) a las 24 h de incubación.

C. *Observación del cambio estructural de biomasa*

Una vez realizados los pretratamientos y la hidrólisis enzimática de los rastrojos de maíz, garbanzo y frijol, se observó el cambio en la estructura de las fibras lignocelulósicas utilizando microscopia estereoscópica.

La Fig. 2 muestra las imágenes microscópicas obtenidas de los rastrojos después de cada pretratamiento e hidrólisis enzimática, donde se observa un daño en la estructura, evidente en la separación de las fibras lignocelulósicas. Aumentando este daño en las fibras después de realizar la hidrólisis de las muestras pretratadas.

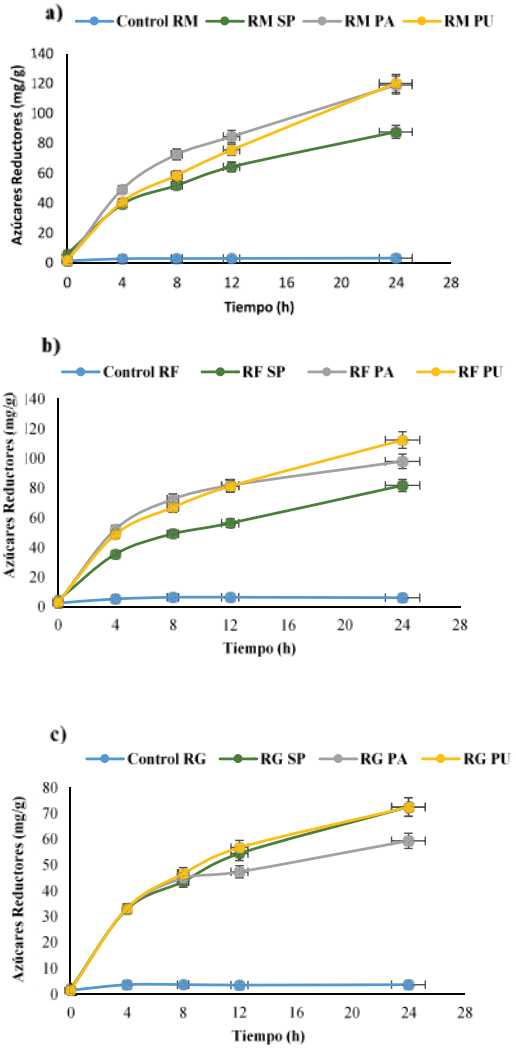


Fig. 1. Hidrólisis enzimática de rastrojos de maíz (a), frijol (b) y garbanzo (c) sin pretratar (SP), pretratados con H2SO4 (PA) y con ultrasonido (PU). Cada rastrojo fue evaluado sin enzima como control. Los azúcares reductores se expresan en mg de azúcar por g de biomasa seca.

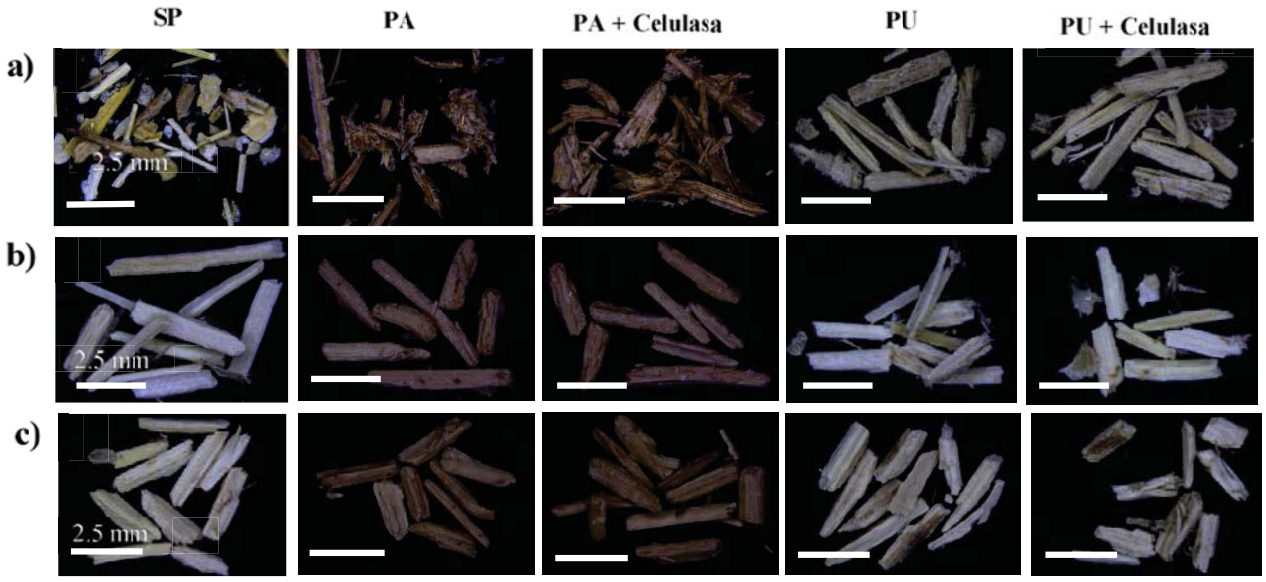


Fig. 2. Cambio estructural de rastrojos de maíz (a), frijol (b) y garbanzo (c) después de pretratamiento e hidrólisis enzimática. Rastrojos sin pretratar (SP), pretratados con H_2SO_4 (PA), pretratados con H_2SO_4 más enzima (PA + Celulasa), pretratados con ultrasonido (PU) y pretratados con ultrasonido más enzima (PU + Celulasa).

IV. Conclusiones

Los pretratamientos realizados a los rastrojos de maíz, garbanzo y frijol, tanto con H_2SO_4 como con ultrasonido, generan un cambio estructural en las fibras lignocelulósicas, permitiendo una hidrólisis enzimática más eficiente, liberando una mayor cantidad de azúcares fermentables que pueden ser utilizados en la producción de bioetanol.

Agradecimientos

Se agradece al Proyecto SIP-IPN 2016 y al CONACYT por el financiamiento otorgado.

Referencias

[1] K.A. Chandel and O.V Singh, “Weedy lignocellulosic feedstock and microbial metabolic engineering: advancing the generation of Biofuel”, in App Microbiol Biotechnol vol. 89, pp. 1289-1303, 2011.

[2] M. Galbe and G. Zacchi, “A review of the production of ethanol from softwood” in Appl Microbiol Biotechnol. vol 59, pp. 618–628, 2002.

[3] E. Bayer, Y. Shoham and R. Lamed, “Lignocellulose-Decomposing Bacteria and Their Enzyme Systems” in The Prokaryotes – Prokaryotic Physiology and Biochemistry, pp 215-266, 2013

[4] D. Prasad, A. Singla and S. Negi, “An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol” in 3Biotech. vol 5, pp. 597–609, 2015.

[5] G.L. Miller, R. Blum, W.E. Glennon and A.L. Burton, “Measurement of carboxymethylcellulase activity” in Anal Biochem vol 2, pp.127–132, 1959.

[6] G. Ramadoss and K. Muthukumar, “Mechanistic study on ultrasound assisted pretreatment of sugarcane bagasse using metal salt with hydrogen peroxide for bioethanol production” in Ultrasonics Sonochemistry vol 28, pp.207–217, 2016.

[7] K. Kurschner and A. Hoffer, “A new quantitative cellulose determination” in Chem. Zeit vol 55, pp. 1161-1181, 1931.

[8] K. Karthika, A.B. Arun and P.D. Rekha, “Enzymatic hydrolysis and characterization of lignocellulosic biomass exposed to electron beam irradiation” in Carbohydrate Polymers, vol. 90, pp.1038-1045, 2012.

Aislamiento y caracterización de levaduras productoras de bioetanol aisladas del Estado de Sinaloa

LI Beltrán-Arredondo

Facultad de Ciencias Químico-Biológico
Universidad Autónoma de Sinaloa
Culiacán, Sinaloa. México
laura_beltran_a@hotmail.com

J Murillo-Guerrero, SR Hernández-Leyva, LD Castro-Ochoa, C Castro- Martínez.
Departamento de Biotecnología Agrícola
IPN-CIIDIR Unidad Sinaloa
Guasave, Sinaloa. México

***Resumen*— Los biocombustibles como el bioetanol, obtenido a partir de residuos agroindustriales, presentan ventajas respecto a los derivados del petróleo, ya que se obtienen de materias primas renovables y de bajo costo. La conversión de biomasa lignocelulósica en bioetanol, requiere un pretratamiento, una hidrólisis enzimática para la liberación de azúcares de cinco y seis átomos de carbono y la fermentación alcohólica de dichos azúcares. Las levaduras son uno de los microorganismos que pueden llevar a cabo la fermentación. Sin embargo, no todas las levaduras pueden metabolizar azúcares de cinco carbonos, por lo que es necesaria la búsqueda de levaduras que puedan convertir azúcares como la xilosa en bioetanol. En el presente trabajo se generó una colección de 161 microorganismos aislados de melaza de caña, confirmadas al microscopio como levaduras. Sólo 2 levaduras (M43 y M159) fueron seleccionadas de acuerdo en su crecimiento en glucosa 5% con valores de crecimiento (DO) por encima de 1. Las levaduras fueron identificadas molecularmente como *Candida parapilopsis* y fueron caracterizadas en glucosa y etanol, soportando concentraciones de 8 y 2% (p/v), respectivamente. Además ambas cepas fueron capaces de crecer en glucosa y xilosa en altas concentraciones, lo que hace atractivo su potencial uso en la fermentación de azúcares provenientes de la degradación de la biomasa lignocelulósica.**

Palabras Clave*— *Bioetanol 2G, Levaduras, Residuos Agroindustriales.

I. Introducción

Los biocombustibles como el bioetanol, obtenido a partir de residuos agroindustriales, presentan ventajas económicas y ambientales respecto a los derivados del petróleo, ya que se obtienen de materias primas renovables y de bajo costo [1]. La conversión de biomasa lignocelulósica en bioetanol, requiere tres pasos secuenciales: un pretratamiento, una hidrólisis enzimática para la liberación de azúcares de cinco y seis carbonos y la fermentación alcohólica de dichos azúcares [2]. La fermentación alcohólica es la transformación anaerobia de azúcares, principalmente glucosa, en etanol y dióxido de carbono, proceso llevado a cabo por levaduras. El microorganismo más frecuentemente utilizado para llevar a cabo la fermentación de azúcares a etanol es *Saccharomyces cerevisiae*, esto debido a su abundancia y dominio en muchas fermentaciones espontáneas. Además, que cuenta con características deseables en los procesos industriales, como alta producción de etanol y tolerancia. Sin embargo, *S. cerevisiae* no es capaz de metabolizar azúcares de cinco carbonos en etanol, por lo que es necesaria la búsqueda de levaduras que puedan convertir azúcares como la xilosa, uno de los principales azúcares obtenidos de la degradación de biomasa lignocelulósica, en bioetanol, además de crecer en altas concentraciones de azúcares y etanol [3]. El objetivo del presente trabajo es aislar, identificar y caracterizar levaduras nativas de Sinaloa para su uso en la producción de bioetanol de segunda generación.

II. Materiales y Métodos

A. *Materiales*

Para llevar a cabo el aislamiento de levaduras se recolectaron muestras de melaza de caña de azúcar, subproducto del proceso de fabricación de azúcar, rico en azúcares, que se obtuvieron de un ingenio azucarero de la región norte del estado de Sinaloa.

B. *Aislamiento e identificación morfológica de levaduras*

El aislamiento de levaduras se realizó de melaza de caña de azúcar, suplementadas con sulfato de amonio [(NH_4) SO_4] y ampicilina, a un pH de 4.5 e incubadas durante 24 h a 30°C y 200 rpm. Transcurrido el tiempo de incubación se realizaron diluciones seriadas de las muestras y se llevaron a cabo siembras en superficie en placas Petri en medio de cultivo sólido con glucosa como fuente de carbono (10 g/L). Las placas fueron incubadas a 30°C durante 24 h. Posteriormente se aislaron las colonias crecidas, realizando resiembras hasta obtener el cultivo puro [4].

Los microorganismos aislados fueron teñidos con azul de metileno para su observación al microscopio. Se confirmaron los aislados seleccionados como levaduras de acuerdo a la morfología colonial que presentaron [5]. Las levaduras fueron criopreservadas a -70°C para su posterior análisis.

C. *Crecimiento y preselección de levaduras*

Una vez obtenida la colección de levaduras, fue evaluado su crecimiento en un medio de cultivo mínimo con glucosa al 5% (p/v), seleccionando aquellas que presentaron un mayor crecimiento a las 48 h de incubación.

D. *Identificación molecular de levaduras seleccionadas*

Posterior al crecimiento de levaduras y preselección, las levaduras fueron identificadas molecularmente. Se realizó la extracción de ADN con el reactivo DNAzol (Marca Invitrogen). El ADN fue amplificado mediante la técnica de la reacción en cadena de la polimerasa (PCR), utilizando los oligonucleótidos generalistas para eucariontes ITS1 e ITS4 del ADN ribosomal.

Los productos de PCR se separaron por electroforesis en gel de agarosa, utilizando bromuro de etidio como revelador. Los productos de PCR fueron purificados y secuenciados. Las secuencias obtenidas fueron editadas y comparadas con secuencias reportadas en el Banco de genes (Gen Bank), del Centro Internacional para la Información en Biotecnología (NCBI-National Center for Biotechnology Information), para conocer el nivel de identidad genética existente con secuencias ya reportadas y depositadas en el banco de genes [6].

E. *Evaluación cinética de levaduras en glucosa y etanol*

Las levaduras seleccionadas fueron evaluadas en medios de cultivo suplementados con etanol y glucosa, para medir su capacidad osmotolerante y etalogénica. Las levaduras seleccionadas fueron evaluadas en distintas concentraciones de glucosa (3 y 8% p/v) y etanol (2 y 6% v/v), para conocer las mejores condiciones de crecimiento a las 72 h de incubación, y posteriormente realizar cinéticas de crecimiento de dichas levaduras en las mejores condiciones de cultivo. El crecimiento de las levaduras fue medio mediante la técnica de densidad óptica (DO) a 620 nm [7].

F. *Evaluación cinética de levaduras en glucosa y xilosa*

Las levaduras seleccionadas fueron evaluadas en su capacidad de crecer en glucosa y xilosa a altas concentraciones. Se realizaron cinéticas de crecimiento en un medio basal suplementado con glucosa (10% p/v) y xilosa (5% p/v) durante 72 h de incubación, a 30°C y 200 rpm. . El crecimiento de las levaduras fue medio mediante la técnica de densidad óptica (DO) a 620 nm [7].

III. Resultados y Discusión

A. *Aislamiento y selección de levaduras*

Se generó una colección de 161 microorganismos aislados de melaza de caña de azúcar, confirmando a cada uno de ellos como levaduras de acuerdo a su morfología colonial. Las 161 levaduras fueron crecidas en un medio mínimo con glucosa al 5% (p/v), de las cuales sólo 2 presentaron valores de DO (620 nm) por encima de 1, mientras que el 90% de las levaduras presentó un crecimiento entre 0.1 a 0.8 de DO a las 48 h de incubación. Las levaduras seleccionadas fueron los aislados M43 y M159.

B. *Identificación molecular de levaduras*

Se realizó la identificación molecular de las levaduras M43 y M159, presentando una secuencia de aproximadamente 490 pb. Ambas levaduras fueron identificadas molecularmente como *Candida parapilopsis,* presentando un 99% de identidad con dicho microorganismo (Tabla 1).

C. *Evaluación cinética de levaduras en glucosa y etanol*

Se llevó a cabo un diseño de experimentos factorial para conocer en que concentraciones de glucosa y etanol eran capaces de crecer los aislados M43 y M159 a las 72 h de incubación. Las concentraciones evaluadas fueron: glucosa (3 y 8% p/v) y etanol (2 y 6% v/v).

Las mejores condiciones de crecimiento para ambas levaduras fueron en 8% (p/v) de glucosa y 2% (v/v) de etanol, con una DO de 2.6 para M43 y 2.4 para M159.

Las cinéticas de crecimiento de las dos levaduras seleccionadas en las mejores condiciones de cultivo (glucosa 8% p/v y etanol (2% v/v) muestran que el aislado M159 presenta su mayor crecimiento a las 72 h, mientras que el aislado M43 presenta su máximo crecimiento a las 48 h de incubación (Fig. 1).

Las levaduras *Candida parapilopsis* M43 y M159 muestran tolerancia a altas concentraciones de glucosa, sin embargo la cantidad de etanol que son capaces de tolerar es baja, comparada con la concentración tolerada por *S. cerevisiae*, que es de aproximadamente 12% (p/v) de etanol en el medio de cultivo.

Tabla 1. Identificación molecular de levaduras

Cepa	Longitud de secuencia (nt)	Cepa con relación más cercana (BLAST)	GenBanck (acceso)	Identidad (%)	Superposición (nt)
M43	481	*Candida parapilopsis*	JN989534	99	474
M159	490	*Candida parapilopsis*	HQ398238	99	484

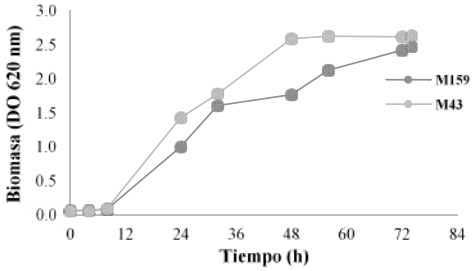


Fig. 1. Cinética de crecimiento de *Candida parapilopsis* M43 y *Candida parapilopsis* M159 en glucosa 8% (p/v) y etanol 2% (v/v).

D. *Evaluación cinética de levaduras en glucosa y xilosa*

Las levaduras, principalmente *S. cerevisiae*, son capaces de utilizar eficientemente la glucosa como fuente de carbono para la producción de etanol. Sin embargo, no todas las levaduras son capaces de metabolizar azúcares de cinco carbonos como la xilosa para producir etanol. Las levaduras del género *Candida* están reportadas como fermentadoras de xilosa [8], es por ello que en el presente trabajo se realizaron cinéticas de crecimiento en medios de cultivo con glucosa y xilosa a altas concentraciones como fuentes de carbono.

En la Fig. 2 se muestran las cinéticas de crecimiento de las levaduras a) *Candida parapilopsis* M43 y b) *Candida parapilopsis* M159 que se llevaron a cabo en un medio de cultivo suplementado con glucosa al 10% (p/v) y xilosa al 5% (p/v), donde se observa que las dos levaduras son capaces de crecer en ambas fuentes de carbono, alcanzando su máximo crecimiento a las 72 h de incubación, con una DO de alrededor de 2 en el medio con glucosa y de 1.5 en el medio con xilosa. Aun cuando estas cepas son capaces de metabolizar ambos azúcares, se puede observar que el metabolismo de xilosa es más lento, y que se observa una fase de latencia (lag) de 24 h, mientras que en glucosa esta fase finaliza alrededor de las 8 h de incubación.

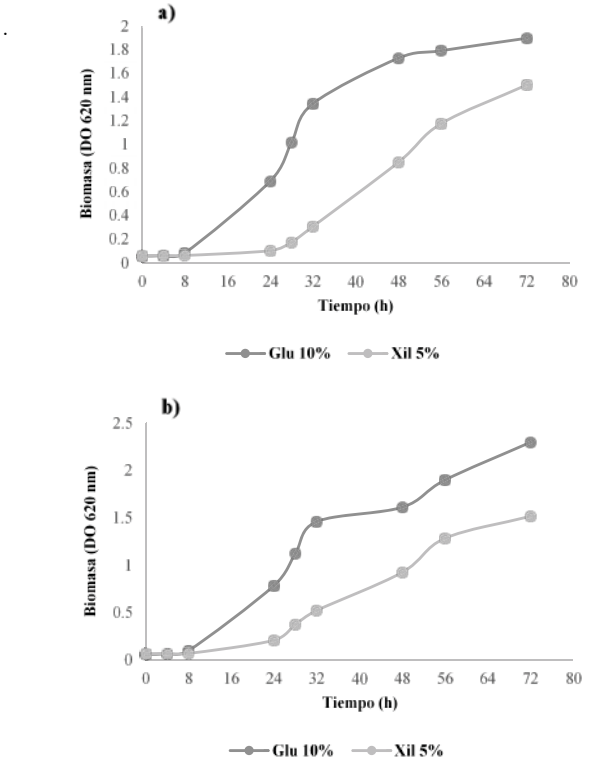


Fig. 2. Cinética de crecimiento de *Candida parapilopsis* M43 (a) y *Candida parapilopsis* M159 (b) en glucosa 10% (p/v) y xilosa 5% (p/v).

IV. Conclusiones

Las levaduras aisladas *Candida parapilopsis* M43 y *Candida parapilopsis* M159 son capaces de crecer y metabolizar azúcares de cinco y seis átomos de carbono, como glucosa y xilosa a altas concentraciones, por lo que pueden ser utilizadas en la fermentación de azúcares provenientes de la degradación de biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol de segunda generación.

Agradecimientos

Se agradece al Proyecto SIP-IPN 2016 y al CONACYT por el financiamiento otorgado.

Referencias

[1] K.A. Chandel and O.V Singh, “Weedy lignocellulosic feedstock and microbial metabolic engineering: advancing the generation of Biofuel”, in App Microbiol Biotechnol vol. 89, pp. 1289-1303, 2011.

[2] N. Sarkar, S.K. Ghosh, S. Bannerjee and K. Aikat, “Bioethanol production from agricultural wastes: An overview” in Renewable Energy vol. 37, pp. 19-27, 2012.

[3] J. Steensels and K. J. Verstrepen, “Taming Wild Yeast: Potential of Conventional and Nonconventional Yeasts in Industrial Fermentations” in Annu. Rev. Microbiol vol. 68, pp. 61-80, 2014.

[4] O. Ortiz-Zamora, R. Cortés-García, M. Ramírez-Lepe, J. Gómez-Rodríguez and M.G. Aguilar-Uscanga, “Isolation and selection of etanol-resistant and osmotolerant yeasts from regional agricultural sources in mexico” in Journal of Food Process Engineering vol. 32, pp. 775-786, 2009.

[5] G.I. De Becze, “Yeasts: I. Morphology” in Appl. Microbiol. Vol. 4, pp. 1-12, 1956.

[6] T.J. White, T. Bruns, S. Lee and J. Taylor, “Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogenetics” in PCR protocols, pp. 315-322, 1990.

[7] C.L. Fernández-López, B. Torrestiana-Sánchez, M.A. Salgado-Cervantes, P.G. Mendoza García and M.G. Aguilar-Uscanga, “Use of sugarcane molasses ‘‘B’’ as an alternative for ethanol production with wild-type yeast Saccharomyces cerevisiae ITV-01 at high sugar concentrations” in Bioprocess Biosyst Eng vol. 35, pp. 605–614, 2012.

[8] A. C. Schirmer-Michel, S Hickmann, P. H. Hertz, G. Souza-Matos and M. A Zachia-Ayub, “Production of ethanol from soybean hull hydrolysate by osmotolerant Candida guilliermondii NRRL Y-2075” in Bioresource Technology vol. 99, pp. 2898–2904, 2008.

Sensibilidad paramétrica de concentraciones de descarga para una red de tratamiento de efluentes

R. Gallegos-Delgado[1]
[1]Departamento de Energía,
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Ciudad de México, México

J.M. Zamora-Mata[2]
[2]Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
jmzm@xanum.uam.mx

R. Hernández-Suárez[3]
[3] Dirección de Investigación en Transformación de Hidrocarburos,
Instituto Mexicano del Petróleo
Ciudad de México, México

***Resumen*— En este trabajo se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica de concentraciones de descarga para una red de tratamiento de efluentes provenientes de una refinería, cuando las especificaciones de descarga para uno o varios contaminantes cambian, la topología y las condiciones de operación del sistema base deben ajustarse para cumplir dichas especificaciones.**

Con el fin de mitigar el impacto causado al medio ambiente, los efluentes generados por industrias de proceso deben tratarse para cumplir con ciertas especificaciones antes de su descarga, las cuales tienden a ser cada vez más estrictas. Los altos costos que representan la construcción de nuevas plantas de tratamiento e implementación de nuevas tecnologías han motivado el estudio de reconfiguración de sistemas de tratamiento instalados para que estos puedan satisfacer requerimientos más estrictos. En el análisis presentado se aborda un caso de estudio de la literatura, dado un sistema de tratamiento para tres corrientes efluentes producidas por una refinería, debe reducirse la concentración de ácido sulfhídrico, aceite y sólidos suspendidos por medio de tres procesos con distintas tasas de remoción: una columna de absorción para agua contaminada, una unidad de centrifugación-sedimentación y un separador API. Se reducen gradualmente las concentraciones de descarga permitidas para cada contaminante y se determina que contaminante tiene mayor influencia en los costos de operación del sistema, cuales son las menores concentraciones de descarga que pueden satisfacerse y como se reconfigura la topología del sistema de tratamiento del caso base para conseguir una mayor remoción de los contaminantes, tratando una mayor cantidad de efluentes e incluyendo en algunos casos corrientes de reciclo.

Palabras clave—tratamiento de efluentes; concentración límite; sensibilidad paramétrica; configuración de red.

I. INTRODUCCIÓN

Las industrias de proceso emplean grandes volúmenes de agua con diferentes fines, como solvente, reactivo, agente de separación, etc., después de ser usada, la mayor parte de esta agua se convierte en efluentes industriales con distinto grado y tipo de contaminación. Estos efluentes deben someterse a tratamiento antes de su descarga en cloacas municipales o cuerpos de agua, de manera que cumplan con especificaciones establecidas por las legislaciones vigentes con el fin de proteger el medio ambiente. Por otro lado, aunque el agua era considerada un recurso esencialmente gratuito, su escasez ha elevado su costo a tal grado que ahora es considerada al nivel de otras materias primas [1] y el tratamiento de efluentes permite también reutilizar corrientes de proceso en operaciones que demandan agua de calidad relativamente baja.

Los sistemas de tratamiento de efluentes industriales emplean una o varias tecnologías elegidas según el o los contaminantes que deben removerse, sus concentraciones y las especificaciones de descarga. La configuración del sistema de tratamiento tiene un efecto en el flujo tratado y los costos de operación del sistema, que pueden afectar seriamente la rentabilidad de las industrias, es por esto que el problema de diseño de redes de uso eficiente de agua y tratamiento de efluentes ha sido estudiado ampliamente y varios autores han propuesto distintas metodologías que buscan diseñar sistemas que cumplan con las especificaciones de descarga al menor costo posible [2].

Las especificaciones para la descarga de efluentes tienden a ser cada vez más estrictas, basándose en el desempeño de las mejores tecnologías disponibles en la actualidad y en ocasiones, no es posible satisfacer los nuevos requerimientos con los sistemas de tratamiento en operación. Ya que el diseño e implementación de nuevas plantas resulta bastante costoso, los sistemas en operación pueden reconfigurarse para cumplir con las nuevas normas o disminuir costos, como han señalado algunos autores [3,4] y las corrientes de reciclo resultan útiles para alcanzar los nuevos requerimientos [3].

En este contexto, se presenta un análisis de sensibilidad paramétrica abordando un caso de estudio de la literatura sobre efluentes producidos por una refinería, que es una de las industrias con mayor consumo de agua [1]. En el estudio presentado se reducen gradualmente las concentraciones permitidas en la descarga para cada contaminante partiendo de las especificadas en el caso base, con el fin de determinar que

contaminante o contaminantes influyen de manera más significativa en los costos de operación, como se afecta la topología del sistema y hasta qué punto el diseño base puede reconfigurarse para alcanzar especificaciones más estrictas para cada contaminante, así como el efecto de las corrientes de reciclo para lograr dicho objetivo.

II. Descripción del Caso de Estudio

El caso de estudio abordado en este trabajo fue originalmente presentado por Takama y col. [5], quienes diseñaron un sistema de uso eficiente de agua y tratamiento de efluentes para una refinería. Kuo y Smith [6] realizaron algunas modificaciones a los datos presentados por Takama y col. para hacer el problema más realista, las cuales se consideran en este trabajo.

Tres corrientes efluentes producidas por la refinería deben someterse a tratamiento para reducir las concentraciones de ácido sulfhídrico (H_2S), aceite y sólidos suspendidos (SS) por medio de tres procesos con distintas tasas de remoción: una columna de absorción para agua contaminada (I), una unidad de centrifugación-sedimentación (II) y un separador API (III) hasta alcanzar una concentración en la descarga menor o igual a los límites ambientales permitidos para cada contaminante. Los datos de las corrientes efluentes y los procesos de tratamiento se muestran en las tablas 1 y 2.

Los límites ambientales permitidos en la descarga para cada contaminante en el caso base, $C_{j,e}^{Ub}$, son 5, 20 y 100 ppm para el H_2S, aceite y sólidos suspendidos, respectivamente.

El diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes en el caso base se muestra en la Fig. 1, el flujo total tratado es 173.82 t/h y fue originalmente obtenido por Hernández -Suárez y col [7], suponiendo que los costos del sistema son proporcionales al flujo tratado. Los contaminantes son llamados A (H_2S), B (aceite) y C(SS).

Tabla 1. Características de las Corrientes efluentes del caso de estudio

Corriente	Flujo (t/h)	Concentración de contaminante (ppm)		
		H_2S	*aceite*	*SS*
1	13.1	390	10	250
2	32.7	16780	110	400
3	56.5	25	100	350

Tabla 2. Relaciones de remoción en las unidades de tratamiento

Proceso	Relación de remoción de los contaminantes (%)		
	H_2S	*aceite*	*SS*
Columna de Absorción (I)	99.9	0	0
Coagulación-Sedimentación(II)	90	70	98
Separador API (III)	0	70	50

III. Metodología

Se estudia el efecto de reducir las concentraciones límite permitidas en la descarga, $C_{j,e}^{U}$ para cada contaminante j en el sistema diseñado. Estas se disminuyen gradualmente para cada contaminante, uno a la vez, generando diseños con diferentes topologías que cumplen con las nuevas especificaciones, el flujo mínimo de efluente a tratar para cumplir con las especificaciones de descarga es cada vez mayor, hasta que finalmente el problema se vuelve infactible con las tecnologías de tratamiento disponibles. Se considera primero el efecto de las concentraciones límite para cada contaminante por separado, mientras las especificaciones para los otros contaminantes permanecen constantes, partiendo del caso base, $C_{j,e}^{Ub}$, y terminando cuando el problema se vuelve infactible.

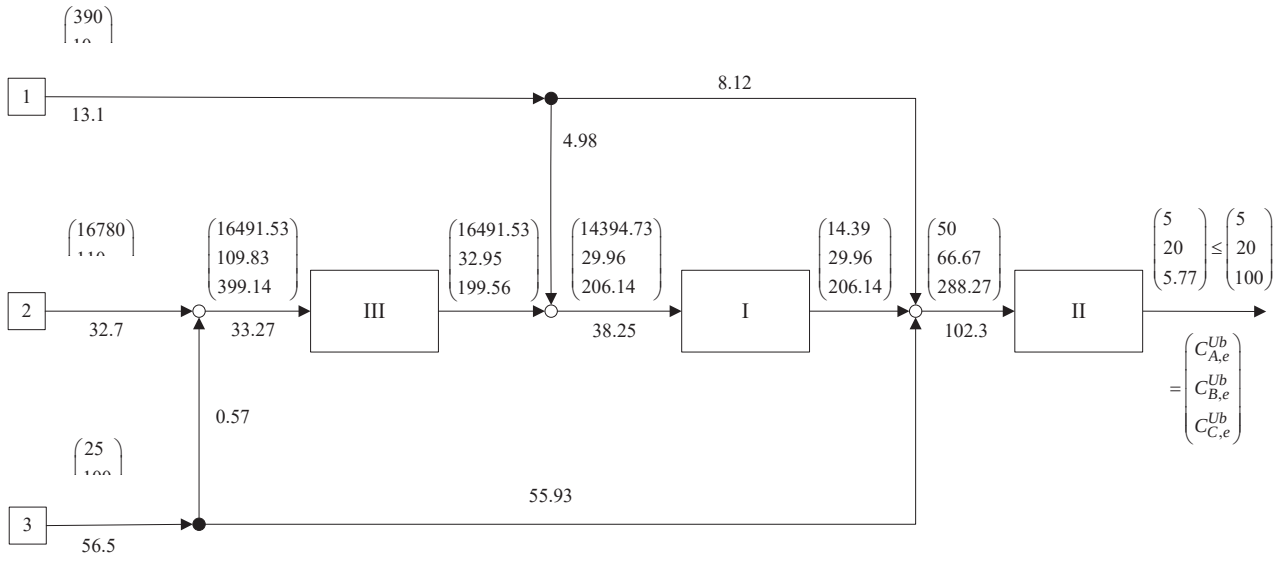


Fig. 1. Diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes en el caso base (Hernández-Suárez y col. 2004)

Posteriormente se estudia también el efecto de la reducción en las concentraciones límite permitidas de los tres contaminantes simultáneamente, de acuerdo a un factor de reducción de concentración, α, que aumenta gradualmente hasta que cumplir con los límites de descarga se vuelve infactible. Este factor, α, representa la fracción de reducción de los límites ambientales con respecto al caso base y se define como:

$$\alpha = \frac{C_{j,e}^{Ub} - C_{j,e}^{U}}{C_{j,e}^{Ub}}$$

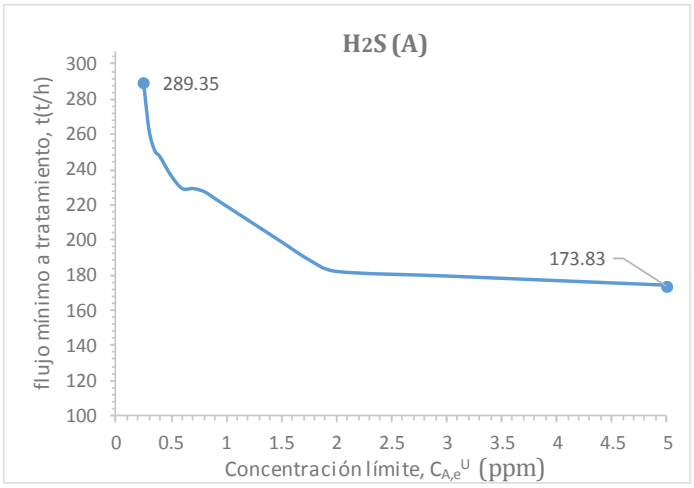
Para resolver cada uno de los casos, se generaron modelos de Programación No Lineal (PNL) en los que se equipa a cada unidad con reciclos que se activan si es necesario. Se asume que los costos del sistema son proporcionales al flujo total tratado, como función objetivo se buscó minimizar este valor. Los problemas fueron resueltos en el sistema GAMS 21.6 con el resolvedor CONOPT empleando una técnica de multi-arranque estocástico, análoga a la empleada por Nuñez-Serna y Zamora [8] para la optimización de redes de intercambio de calor, los resultados presentados son los mejores obtenidos empleando dicha técnica.

Se establece como cota superior para el reciclo permitido el flujo efluente total que ingresa al sistema para evitar flujos de reciclo y equipos excesivamente grandes.

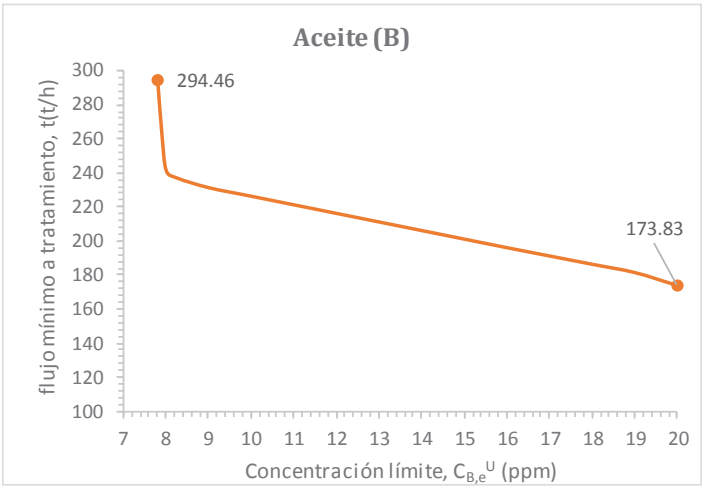
IV. Resultados

A continuación, se muestran en la Fig. 2 los resultados del estudio de sensibilidad paramétrica para cada contaminante. Conforme disminuyen los límites de descarga permitidos para cada contaminante aumenta el flujo mínimo a tratamiento necesario para cumplir con dichas especificaciones y se observan cambios en las topologías de los sistemas diseñados, en algunos aparecen corrientes de reciclo.

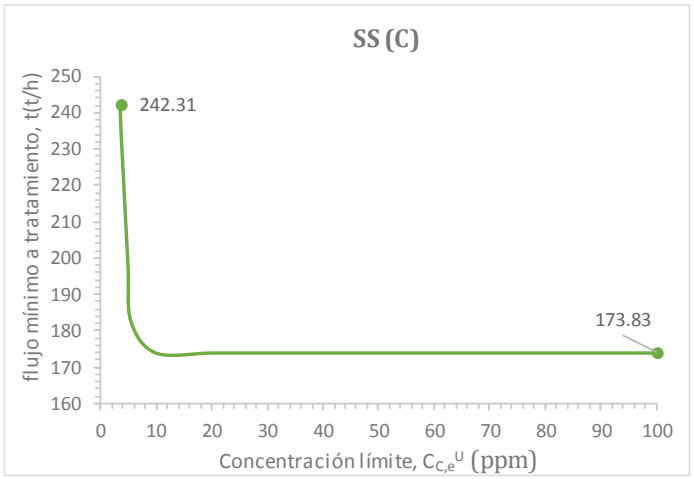
Las especificaciones de descarga del contaminante A influyen moderadamente en el flujo mínimo enviado a tratamiento. La sensibilidad del sistema respecto a este contaminante aumenta para límites de descarga menores a 2 ppm y se incrementa significativamente por debajo de las 0.5 ppm. Conforme disminuye $C_{A,e}^{U}$ los diseños obtenidos comienzan a incluir reciclos en su estructura, primero en la unidad II, que remueve todos los contaminantes y conforme las especificaciones son más estrictas, el reciclo aparece también en la unidad III. La menor concentración de descarga que el



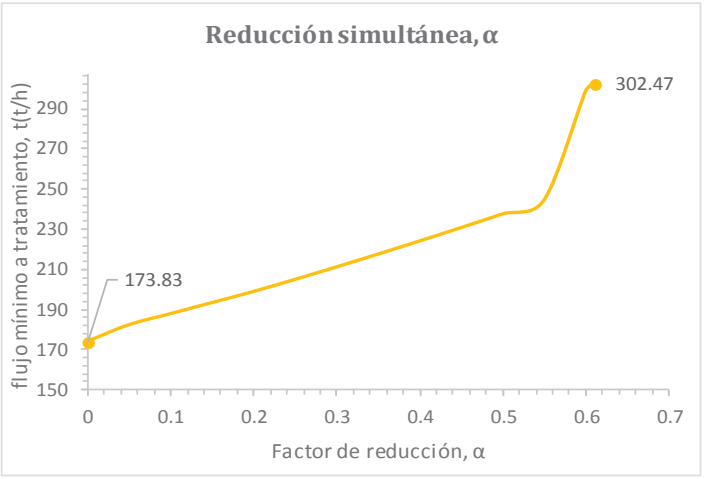
a) H_2S



b) Aceite



c) Sólidos Suspendidos



d) Reducción simultánea

Fig. 2 Análisis de sensibilidad sobre la concentración de descarga permitida de cada contaminante

sistema puede satisfacer es 0.25 ppm, el mejor diseño que satisface este requerimiento se muestra en la Fig. 3, con un flujo total enviado a tratamiento de 289.35 t/h. El diseño se compone de una sección en paralelo con las unidades II y III, ambas con corrientes de reciclo, para finalmente tratar todos los efluentes en la unidad I, con una alta tasa de remoción de H_2S.

De acuerdo a los gráficos, B es el contaminante con mayor influencia en el flujo mínimo enviado a tratamiento, el sistema es más sensible a cambios en las especificaciones de descarga para el aceite que para los otros contaminantes, principalmente por debajo de las 8 ppm. Conforme las especificaciones de descarga se vuelven más severas comienza a hacerse necesario un flujo de reciclo cada vez mayor en la unidad de tratamiento III, que remueve aceite y SS, disminuyendo también la concentración de SS en la descarga. El diseño con la mayor remoción de aceite se muestra en la Fig.4, en el cual se trata un flujo total de 294.46 t/h y se consigue una concentración de descarga de 7.8 ppm.

En el caso del contaminante C, sólidos suspendidos, se observa que la especificación de descarga del caso base es muy holgada respecto a la capacidad de remoción del sistema. El mejor diseño para el caso base descarga C a una concentración de 5.77 ppm, muy por debajo del límite de 100ppm y en general se observa que los sistemas diseñados para cumplir con las especificaciones de descarga a la baja para A y B descargan C a concentraciones muy por debajo de las 100ppm, solo cuando se especifican concentraciones de A menores a 0.5 ppm el contaminante C se descarga en su límite ambiental; esto puede explicarse de la siguiente manera: conforme las especificaciones se vuelven más estrictas para A, es necesario tratar una mayor cantidad de flujo en I, que tiene una alta tasa de remoción para este contaminante pero no remueve ningún otro, preferentemente que en II, que remueve los tres contaminantes pero tiene una menor tasa de remoción para A.

Cumplir con la especificación de 100ppm para C no representa ningún problema, sin embargo, la sensibilidad del sistema respecto a este contaminante aumenta significativamente por debajo de las 5 ppm. Para este contaminante, los mejores diseños no presentan reciclos, lo cual es evidencia de que éstos no son necesarios en todos los casos. En el diseño con mayor remoción de este contaminante, Fig. 5, las unidades II y III tratan una mayor cantidad de efluentes, pues ambas remueven SS, el flujo total tratado es de 242.31 t/h y la concentración de descarga es 3.532 ppm.

Al reducir simultáneamente los límites permitidos en la descarga para los 3 contaminantes se observa un crecimiento sostenido en el flujo mínimo enviado a tratamiento (Fig. 2d), que se pronuncia para reducciones de más del 60%. La mayor reducción en las concentraciones de descarga que se puede conseguir para los tres contaminantes de manera simultánea es de 61%, correspondiente a 7.8 ppm para el aceite, que resulta ser el limitante, 39 ppm para SS y 1.95 ppm para el H_2S. No es posible una reducción mayor pues, aunque se pueden satisfacer concentraciones más bajas para los otros contaminantes, esto no es posible para el aceite.

Cuando se reducen simultáneamente los límites de descarga para los tres contaminantes, se incrementan los flujos en las unidades I y III conforme aumenta α. El diseño con la mayor remoción simultánea se muestra en la Fig. 6, con reciclo en la unidad III, que tiene las menores tasas de remoción. Las corrientes 2 y 3 que tienen la mayor concentración de SS se tratan completamente en esta unidad. El flujo total tratado es de 302.47 t/h.

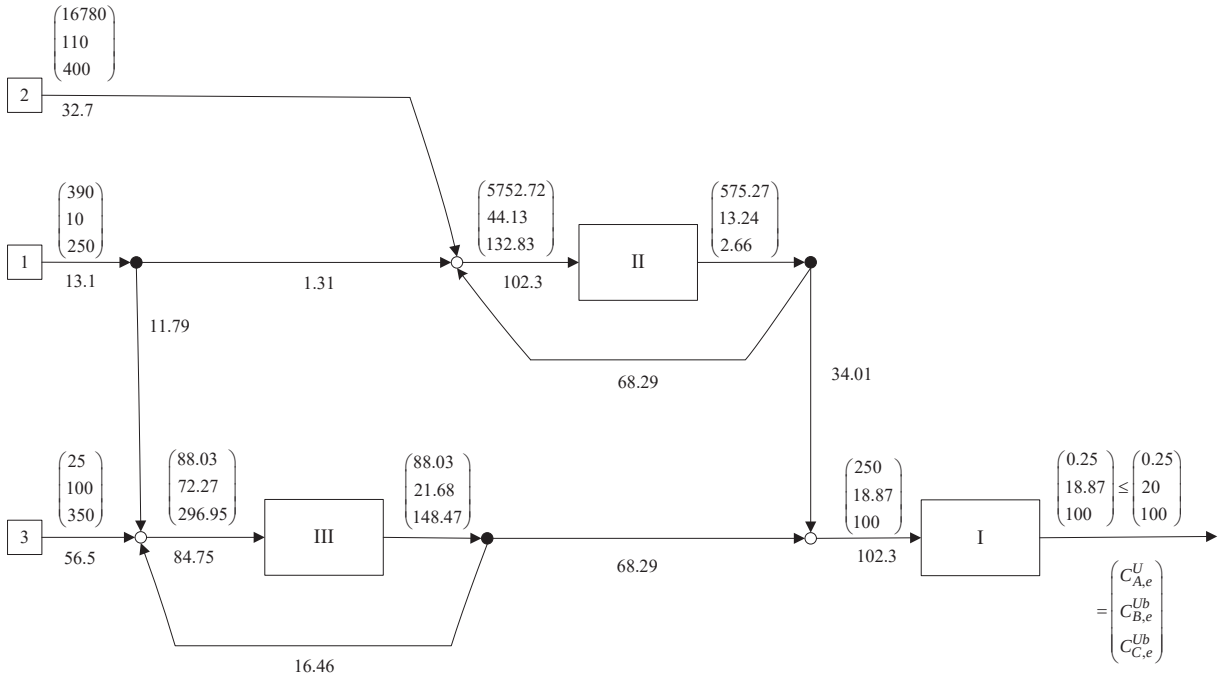


Fig.3 Diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes cuando la concentración máxima de H_2S permitida en la descarga es 0.25 ppm. Flujo total tratado:289.35 t/h

El aceite resulta ser el elemento controlante de este sistema, el flujo enviado a tratamiento está relacionado principalmente con los límites de descarga para este contaminante. Observando las figuras 4 y 6, se deduce que el diseño del sistema se ajusta principalmente para cumplir con las especificaciones de descarga de aceite, la topología e incluso las condiciones de operación (flujos y concentraciones intermedias) son muy similares, solo que en el diseño de la figura 6 es necesario tratar un mayor volumen de efluente en la unidad I para satisfacer también menores concentraciones de descarga de H_2S.

A excepción del diseño de la figura 3, que corresponde al de mayor remoción de H_2S, en todos los diseños mostrados, la totalidad de los efluentes se trata en la unidad II, que remueve todos los contaminantes, lo que resulta muy útil para disminuir el flujo a tratamiento en las demás unidades. En todos los diseños, la corriente 2 se trata completamente, pues presenta altas concentraciones de H_2S y SS.

Por otro lado, también resulta de interés comparar los diseños obtenidos con un tratamiento centralizado (Fig.7), en el que todos los efluentes se tratan en las tres unidades, sin reciclos. Se observa que aun tratando la totalidad de los efluentes en las tres unidades no es posible disminuir las concentraciones de descarga para H_2S y aceite al mismo nivel que puede conseguirse con estructuras con reciclos, aun tratando un volumen menor de efluente. En el diseño presentado, la unidad III antecede a la II, pues ambas remueven aceite y SS y el separador API (unidad III) funciona mejor con altas concentraciones de entrada.

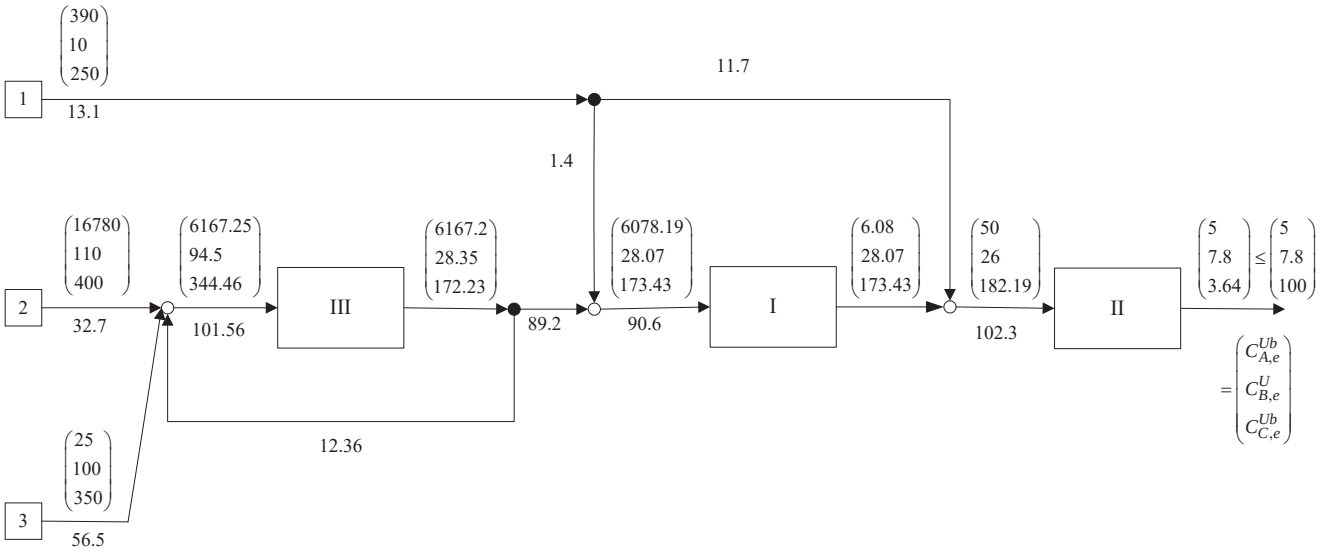


Fig.4 Diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes cuando la concentración máxima de Aceite permitida en la descarga es 7.8 ppm. Flujo total tratado: 294.46 t/h

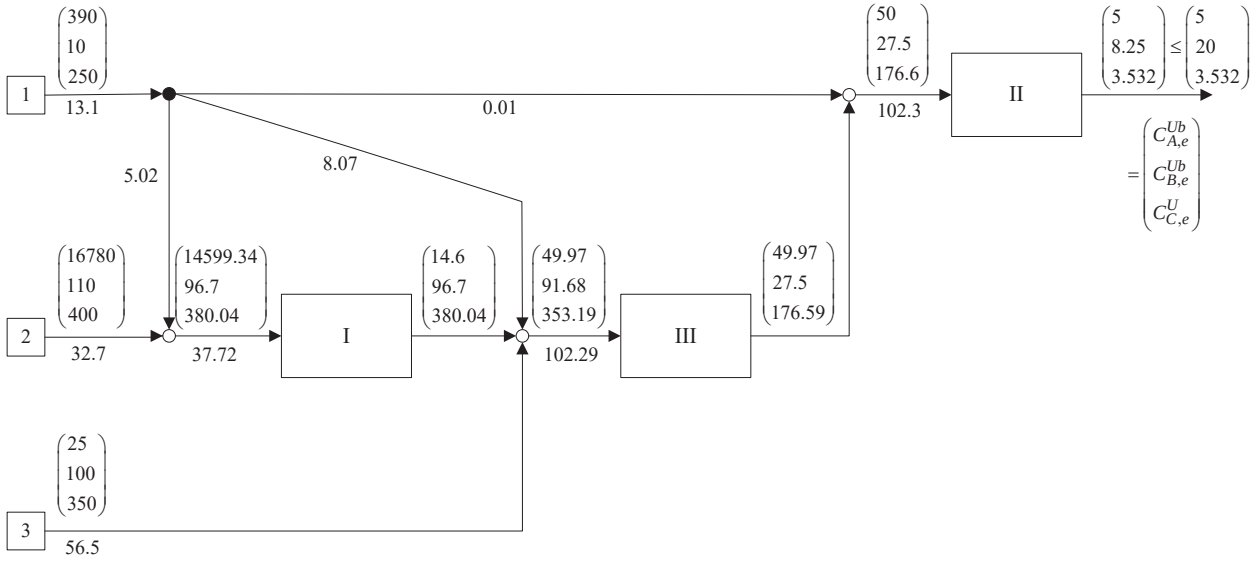


Fig.5 Diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes cuando la concentración máxima de SS permitida en la descarga es 3.532 ppm. Flujo total tratado: 242.31 t/h

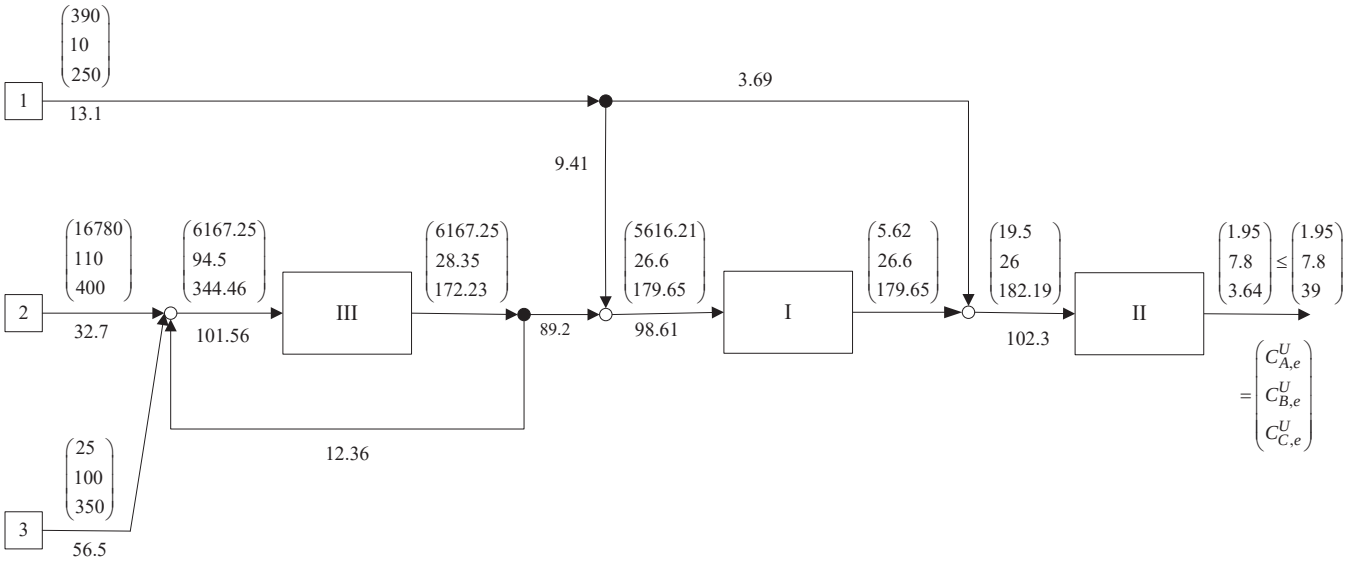


Fig.6 Diseño propuesto para el sistema de tratamiento de efluentes cuando se reducen las especificaciones de descarga para los tres contaminantes en un 61%. Los límites ambientales permitidos son 7.8 ppm para el aceite, 39 ppm para SS y 1.95 ppm para el H_2S. Flujo total tratado: 302.47 t/h

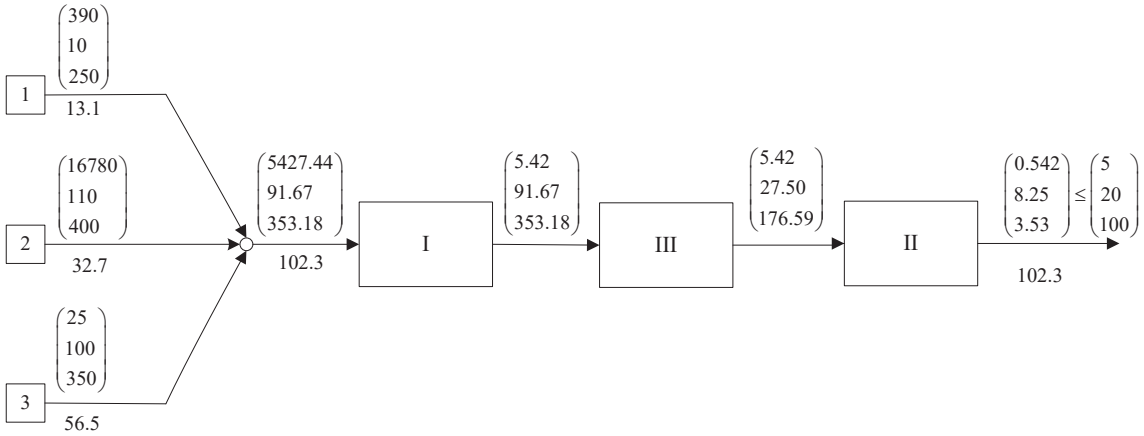


Fig.7 Diseño centralizado para el sistema de tratamiento de efluentes con las especificaciones de descarga del caso base. Flujo total tratado: 306.9 t/h

V. Conclusiones

El sistema de tratamiento puede reconfigurarse para alcanzar concentraciones de descarga muy por debajo de los límites permitidos en el caso base. Reconfigurando el sistema y tratando un mayor volumen de efluentes las concentraciones de descarga pueden reducirse simultáneamente hasta un 61% y si las legislaciones cambian para cualquiera de los contaminantes, el sistema puede reconfigurarse para cumplir con especificaciones de 0.25, 7.8 y 3.532 ppm para H_2S, aceite y SS, respectivamente.

El Sistema presenta una mayor sensibilidad respecto a cambios en los límites permitidos de descarga de aceite, como se deduce de los gráficos presentados. El aceite además resulta ser el elemento controlante en este sistema, pues la topología y las condiciones de operación se ajustan principalmente para cumplir con las especificaciones para el aceite.

El límite ambiental de descarga de SS del caso base es muy holgado, las tasas de remoción para este contaminante en las unidades II y III permiten descargar SS a una concentración muy por debajo de las 100 ppm requeridas. Por esto, el sistema es prácticamente insensible a cambios de $C_{C,e}{}^U$ hasta las 10ppm, aumentando notablemente la sensibilidad para especificaciones por debajo de 5ppm.

Los reciclos en las unidades de tratamiento I y II resultan útiles para alcanzar menores concentraciones de descarga para H_2S y aceite, inaccesibles de otra manera.

AGRADECIMIENTOS

Rocío Gallegos Delgado agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar sus estudios de maestría en ingeniería de procesos en la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A), así como al laboratorio de Síntesis, Optimización y Simulación (SOS) de la UAM-Iztapalapa por las facilidades otorgadas para realizar este trabajo.

REFERENCIAS

[1] V.V. Ranade, V.M. Bhandari, Industrial wastewater treatment recycling and reuse, 1a Ed., Butherword-Heinemman, 2014, pp.1-13.

[2] J. Jezowski "Review of Water Network Design Methods with Literature Annotations", Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2010, 4475-4516

[3] R. Hérnández-Suárez, J.M. Zamora-Mata, F. Murrieta-Guevara, R. Lugo-Leyte "Análisis y reconfiguración óptima de líneas de efluente a una unidad de tratamiento multicontaminante", Rev.Mex.Ing.Quím 7, 2008, pp. 151-162.

[4] N. Suerviriyapan, U. Suriyapraphadilok, U. Siemanond, K. Quaglia, R. Gani "Industrial Wastewater treatment network based on recycling and rerouting strategies strategies for retrofit deign schemes", JCP 111,2016, pp. 231-252

[5] N. Takama, T. Kuriyama, K. Shiroko, T. Umeda "Optimal water allocation in a petroleum refinery", Comp. Chem. Eng. 4, 1980, pp.251-258.

[6] W.-C. J. Kuo, R. Smith, "Effluent treatment system design", Chem. Eng. Sci. 52, 1997, p.4273-4290

[7] R. Hernández-Suárez, J. Castellanos-Fernández, J.M. Zamora, Superstructure Decomposition and Parametric "Optimization Approach for the Synthesis of Distributed Wastewater Treatment Networks" Ind. Eng. Chem. Res. 43, 2004, p. 2175-2191

[8] R.I. Nuñez-Serna, J.M. Zamora, "NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks" App. Ther. Eng. 94, 2016, p. 458-471

Ahorro de energía y reducción de contaminación lumínica.

Juan Arturo Hernández Ortiza
Dirección General de Vigilancia Ambiental.
Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México.
Ciudad de México, México.
hojarturo@hotmail.com

Ricardo Contreras Contreras
Elier Usiel Archundia Hernández
Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura-Zacatenco.
Instituto Politécnico Nacional.
Ciudad de México, México.
rcontreras@ipn.mx
elierusi2711@gmail.com

***Resumen*— La contaminación lumínica es una problemática que en México, no se ha elucidado de forma precisa en su marco legal y normativo ambiental y específicamente su relación con el alumbrado público, existen programas de ahorro energético, sin tomar en cuenta sus efectos negativos por iluminación en flora y fauna de zonas naturales protegidas. Objetivo, determinar el consumo, eficiencia y condiciones del alumbrado público en el polígono de estudio, proponer estrategias de ahorro de energía y sus aplicaciones en la reducción de emisiones contaminantes lumínicas.**

Sus efectos negativos al ambiente son diversos por no utilizar las luminarias y lámparas adecuadas al respecto. Se realizó un levantamiento de datos en el Polígono de estudio in situ, área natural protegida. Se obtuvieron 352 luminarias que consumen más de 64 mil kilowatt hora por mes (kWh/mes), que descargan a la atmósfera 221.11 toneladas al año de Dióxido de carbono (CO_2) por el consumo de combustibles fósiles utilizados que generan la energía eléctrica. En materia de contaminación lumínica se emiten sin control casi 4 millones de lúmenes (lm) de flujo, con una iluminación efectiva de más de 4 millones de lm.

Se propone realizar el cambio de 352 luminarias con aditamento protector y con un ángulo de incidencia de iluminación no mayor a 80° para obtener un 47 % más de iluminación e instalar lámparas de vapor a alta presión, que tiene mayor periodo de vida y bajo consumo eléctrico. Se tendrá una reducción de emisiones a la atmósfera de 125.36 ton/año de CO_2. Asimismo se tendrá mayor iluminación efectiva mayor a 13 millones de lm, evitando una fuga mayor a cuatro mil lm, hacia el cielo y mitigar la contaminación lumínica

Keywords: ahorro, energía, reducción, contaminación lumínica.

I. INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas no reguladas es la contaminación lumínica generada por el alumbrado público, tema de actualidad por sus graves repercusiones al ambiente por el uso de combustibles fósiles. Este estudio en materia de contaminación lumínica que incide en el grado de profundidad con que se aborda el mismo, presenta características que lo ubican dentro del nivel exploratorio ya que se realiza sobre un tema poco conocido en México y con poca trayectoria en el mundo debido al dinamismo que este fenómeno presenta.

El objetivo de estudio se realiza para determinar el consumo, eficiencia y condiciones del alumbrado público en el polígono ubicado en San Miguel Topilejo Tlalpan, para proponer estrategias de ahorro de energía y sus aplicaciones en la reducción de emisiones contaminantes lumínicas.

Después de 122 años de operación del Servicio de Alumbrado Público, la contaminación lumínica es otro de los retos que enfrentan los habitantes de la Ciudad de México, ya que se ubica sobre los 19° 20’ de latitud norte y 99° 05’ de longitud oeste, formando una cuenca, que tiene una elevación promedio de 2,240 metros sobre el nivel medio del mar (msnm) y una superficie de 9,560 kilómetros cuadrados (Km^2), presenta valles intramontañoso, mesetas y cañadas y terrenos semiplanos. El área urbana se extiende en la porción suroeste del Valle de México, la cual está sujeta de manera natural a condiciones que no favorecen una adecuada ventilación de la atmósfera, aunado al crecimiento de la población que requieren servicios como el alumbrado público.

El calentamiento global es una problemática de actualidad en nuestro estudio indicamos principalmente sus efectos producidos por las emisiones de gases de efecto invernadero derivado de la quema de combustibles fósiles que se utilizan para generar energía eléctrica, iluminar ciudades, el funcionamiento de automóviles, industrias, etc., ante tal situación diversos países han desarrollado estrategias con fundamento legal y normativo para atender las diversas problemáticas ambientales.

Definimos las características de la contaminación lumínica en relación al consumo de combustible y el tipo adecuado de luminarias y lámparas, refiriéndonos solo al alumbrado público y dejando para otros estudios el alumbrado habitacional, de

anuncios espectaculares, instalaciones espectaculares y recintos históricos.

El estudio de investigación, es de carácter práctico que busca satisfacer una necesidad que implica el ahorro de energía y disminución de los efectos adversos producidos por el flujo luminoso. Proponemos el cambio de 352 luminarias que cuenten con un aditamento que evite la fuga de flujo luminoso y el cambio de lámparas de vapor de sodio a alta presión que representaran un ahorro sustancial de 176 a 77 kW, dejando de emitir a la atmósfera de 125.36 ton/año de CO_2. Con este tipo de cambios se tendría mayor iluminación en las vialidades de 13 453 440 lm, con un flujo no disipado de 4 301 440 lm.

El desarrollo socioeconómico de un país está estrechamente relacionado con su capacidad de generación de energía eléctrica y térmica también su independencia política y económica están correlacionados.

El desarrollo socioeconómico de un país está estrechamente relacionado con su capacidad de generación de energía eléctrica y térmica, también su independencia política y económica están correlacionados con su avance tecnológico y la generación de energía ocasiona el deterioro ambiental. La generación de energía eléctrica en nuestro país es insuficiente para los 103 263 388 habitantes (INEGI, 2005), requiriendo una capacidad instalada para generar energía eléctrica de 100 mil Mega watts (MW).

II. Objetivo

Determinar el consumo, eficiencia y condiciones del alumbrado público en el polígono de estudio ubicado en San Miguel Topilejo Tlalpan, para proponer estrategias de ahorro de energía y sus aplicaciones en la reducción de emisiones contaminantes lumínicas.

III. Metodología

Para este estudio se desarrolló la siguiente metodología.

- Investigación bibliográfica en libros, revistas especializadas, periódicos e internet.
- Marco legal y normativo. Nos referimos principalmente a la Ciudad de México, no dejando de realizar un análisis exhaustivo en el resto del país e International y se enfocó principalmente en el ahorro de energía, preservación de áreas naturales protegidas, desde una perspectiva de sus efectos con la contaminación lumínica relacionados con el alumbrado público.
- Recopilación de información en centros especializados (CONAE).
- Determinación del sitio de estudio, esto implica la justificación, para ello se determinó un área natural protegida que cuente con flora y fauna nativa y que tenga problemática de iluminación.
- Definir objetivos.
- Recopilación de datos de campo.
- Clasificación y análisis de la información.
- Vinculación de resultados de contaminación lumínica y el ahorro de energía.
- Presentación de resultados.

IV. Resultados

La evaluación se realizó con base a los formatos de las guías de la CONAE, Tetequilo, Calvario y Ampliación Calvario de San Miguel Topilejo (Polígono de estudio, Tabla1).

Al instrumentar las medidas descritas, se obtienen reducciones en:

- La carga instalada de: 176 a 77 KW.
- El consumo de energía eléctrica en 36 115.20 KWh/mes.
- La facturación muestra un ahorro de 82 824.07 $/mes.
- El consumo de barriles de petróleo crudo equivalente (BPCE) utilizado para generar energía eléctrica disminuye en 262.80 BPCE/año.
- El consumo de pies cúbicos de gas natural utilizado para generar energía eléctrica se reduce en 1 millón 314 mil PCGN/año.
- Se dejarían de emitir 125 toneladas de CO2/año.

Tabla 1

Descripción	***Actual***	***Propuesta***	***diferencia***
Lámparas	352	352	n/a
Tipo de lámpara	Vapor de mercurio Vapor de sodio	Vapor de sodio a alta presión	n/a
Carga instalada (kW)	176	77	99
Consumo de energía eléctrica (kWh/mes)	64,204.80	28,089.60	36,115.20
Facturación ($/mes)	147,242.79	64,418.72	82,824.07
Consumo en barriles de petróleo crudo equivalente (BPCE/año)	463.35	200.75	262.80
Consumo en pies cúbicos de gas natural (PCGN/año)	2,317,750	1,003,750	1,314,000
Cálculo de huella de carbono (toneladas de CO_2/año) por combustible	221.11	95.75	125.36
Programa de mantenimiento	No existe	Evitar pérdidas de 40 a 45 W por lámpara	n/a.- No aplica

Resultados Finales

Con respecto a la contaminación lumínica, actualmente se emiten sin control 3 998 290 lúmenes de flujo, sin embargo, con los cambios propuestos se obtendrá mayor iluminación en la vialidades de 13 453 440 lm, con un flujo no disipado de 4 301 440 lm.

V. Discusión

Animales y plantas han desarrollado sistemas complejos para adaptarse a la noche y tienen su máxima actividad a partir del momento que el sol se esconde por el horizonte. Animales y plantas nocturnas no encuentran su espacio y disminuyen sus densidades en algunos lugares de poca extensión, se extinguen, por ello es recomendable realizar estudios de flora y fauna de hábitat nocturno en el polígono de estudio.

Se debe incidir en el cambio de luminarias con aditamentos de bajo consumo eléctrico y que disminuyan las emisiones contaminantes lumínicas, por ello es recomendable identificar aquellos aditamentos y accesorios que tengan mayor rendimiento, la altura sea la adecuada para la conservación de la biodiversidad.

Es importante mencionar que el ahorro de energía en alumbrado público, deba traducirse en disminuir la huella de carbono, para establecer sistemas de control y buscar mecanismos de gestión y administración encaminados al ahorro de energía.

VI. Conclusiones

Cada intervención humana provoca alteraciones al medio natural, lo que comúnmente llamamos contaminación, con el desarrollo industrial y el consiguiente aumento de la población, nos enfrentamos a un tipo diferente y nuevo de contaminación que no deja vestigios tan notorios tan evidente a primera vista es la contaminación lumínica.

Hasta el momento no se ha dado la importancia que tiene el control la contaminación lumínica y sus efectos en el ahorro de energía eléctrica traen como consecuencia múltiples beneficios en la economía, sociedad y medio ambiente.

Se determinó que 352 luminarias tienen un consumo de 770 457.6 KWh/año que implica una facturación por año de $ 1 776 913.48, con un equivalente a 221.11 toneladas de emisión de CO_2 por año y una iluminación instalada de 8 507 mil lúmenes. De los cuales se emiten sin control hacia la atmósfera 3 998 290 lm, con una iluminación efectiva hacia áreas aprovechables de 4 508 710 lm, lo que traduce en contaminación lumínica y rendimientos inferiores al 50 %.

Se propone realizar el cambio de 352 luminarias con aditamentos protectores que tengan un ángulo de incidencia de iluminación no mayor a 80°, e instalación de lámparas de vapor de sodio a alta presión ya que tienen mayor periodo de vida y su espectro de luz visible al ojo humano es mayor, aunado a su bajo consumo eléctrico (lm/w), que usarán preferentemente vidrios planos, o, en su defecto, ligeramente curvos, evitando siempre cualquier otro tipo, con una carga instalada máxima de: 337 075.20 KWh/año, una facturación de $ 773 024.64 por año, dejando de emitir a la atmósfera 125.36 toneladas de CO_2/año, asimismo, se tiene mayor iluminación efectiva de 13 453 440 lm, en zonas aprovechables (0 a 30 metros), evitando la fuga de 4 301 440 lm, y reduciendo de esta forma la contaminación lumínica.

Agradecimientos

A la Delegación de Tlalpan por las facilidades brindadas para la realización del presente estudio. También a la Comisión Federal de Electricidad por el apoyo estadístico.

Referencias

[1] Acuerdo, Programa de retribución por la conservación de servicios ambientales en reservas ecológicas comunitarias, G.O.D.F., 19 de octubre de 2005, México, D.F.

[2] Asociación Argentina de Luminotecnia, 2007. Ponencia contaminación lumínica, p 10- 15.

[3] Asociación internacional del cielo obscuro. Manual de iluminación, Versión 1.14, E.U.A. 2006, p 1-40.

[4] Balance Nacional de energía 2002, México, p 13-114.

[5] Centro Nacional de Desarrollo Municipal (CEDEMUN), Censo de Municipios, 2003, México.

[6] Enrique Harper. Manual Práctico de alumbrado, 2003. Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F., p 50-60.

[7] G. Bibé Víctor. Recomendaciones generales para evitar la contaminación lumínica, 2007, Sigmaoctantis, Argentina, p1-6.

[8] Luz y Fuerza del Centro. Historia del alumbrado público. 2005. México.

[9] Manual del aire libre del código de la iluminación, 2005, E.U.A. Versión 1-14.

[10] Condiciones óptimas de iluminación, www.astrogranada.org, 12 mayo de 2007.

[11] Factores del ahorro de la iluminación, www.bekolite.com.mx, 3 de marzo de 2006.

[12] Revista Online Mexicana, especialista en iluminación, www.iluminet.com, marzo de2009.

Producción sustentable de insumos energéticos a partir de Jatropha Curcas

I. Toledo-García, M.A Rogel, G. Guerrero-R, E. Martínez-Romero*
Programa de Ecología Genómica
Centro de Ciencias Genómicas-UNAM
Cuernavaca, Mor, México
ivonne@ccg.unam.mx

***Resumen*— El aceite de las semillas de *Jatropha. curcas* puede ser utilizado para la producción de aceite refinado, biodiesel o bioturbosina. En distintos cultivos agrícolas se ha aumentado el rendimiento sin el uso intensivo de fertilizantes químicos en suelos de baja fertilidad con el uso de biofertilizantes. Objetivo: Evaluar el efecto de diferentes bacterias promotoras de crecimiento vegetal y micorrizas, sobre el crecimiento de plantas de *J. curcas* mexicanas no tóxicas en condiciones de laboratorio, invernadero y campo bajo limitación de nutrientes. Se realizaron ensayos en suelos de baja fertilidad en diferentes escenarios agroclimáticos del estado de Morelos. Se analizaron diversas rizobios y consorcios bacterianos como inoculantes de semillas y estacas de ecotipos seleccionados de *J. curcas* y en almácigos ubicados en un vivero de la localidad. Se evaluaron 4 tratamientos en 4 ecotipos con *Glomus* más *Azospirillum* y composta. El consorcio bacteriano seleccionado fue el que probó ser más exitosos en el laboratorio. El fertilizante químico fue N, P, K. 20-10-10 y el testigo fue con composta. El diseño experimental fue totalmente aleatorio con cinco repeticiones También se evaluó el efecto de la inoculación de *J. curcas* con rizobacterias en parcelas, obteniéndose resultados con diferencias estadísticas significativas que apoyan la utilización de inoculantes y la adición de la cachaza (composta de caña) o la vermicomposta como fuente adicional de nutrientes. Con herramientas moleculares se detectó la permanencia de algunos de los inoculantes en el área rizosférica de las plantas. El uso de inoculantes en un futuro permitirá avanzar hacia la producción sustentable de *Jatropha curcas* no tóxica en México y la disminución de agroquímicos en las primeras etapas de producción de insumos para la generación de biocombustibles y alimento en el campo. Este documento electrónico es una plantilla y define los componentes de su trabajo (título, texto, encabezados, etc.) en los estilos mostrados en esta página.**

Keywords— *Biofertilización, Sustentabilidad, rizosfera, gen 16S ribosomal*

INTRODUCCIÓN

El biodiesel es un sustituto del petrodiesel que se puede adquirir a partir de recursos naturales como aceites vegetales o grasas animales a través del proceso químico de la transesterificación. Un ejemplo de recurso vegetal importante es el arbusto o planta oleaginosa *Jatropha curcas L.*, variedad no tóxica que se puede encontrar de manera natural creciendo en la Cuenca del Balsas y ampliamente distribuida en diversos estados de la República Mexicana. En algunos de ellos se cultiva desde hace muchos años. Recientemente se ha estudiado esta planta como fuente para la producción de biodiesel y bioturbosina a partir del aceite de sus semillas. La torta residual de la extracción del aceite puede usarse como fuente de proteína. Por otro lado, el Centro de Ciencias Genómicas (CCG), en su etapa como Centro de Investigación sobre la Fijación de Nitrógeno (fundado desde los años noventa), fue de los primeros en realizar investigaciones sobre bacterias benéficas (*Azospirillum brasiliense y Rhizobium etli*) para la producción de cultivos, siendo una fortaleza de esta institución, la colección, la caracterización de microorganismos benéficos y su utilización como biofertilizantes. Además, contamos con una colección de germoplasma de *J. curcas*. **Objetivos**: a) analizar o identificar microorganismos promotores de crecimiento en genotipos de *J. curcas* L, b) determinar los niveles de toxicidad de *J. curcas*. A largo plazo podríamos contribuir en la obtención del aceite a un menor costo ambiental, tratando de aumentar los márgenes de rentabilidad, sin contraponer biocombustible a seguridad alimentaria.

METODOLOGÍA

1) Se realizó la colecta y caracterización de materiales *de J. curcas* vegetativo de diferentes regiones.
2) Se seleccionaron ecotipos y material vegetativo adecuado para las pruebas de inoculación en laboratorio en condiciones controladas (luz y temperatura) basados principalmente en su porcentaje de germinación y ausencia de esteres de forbol en su aceite, determinado por HPLC.
3) Se realizó en solución de Hoagland al 50%, con temperatura y luz controlada, la evaluación de ocho inoculantes del CCG, cuantificando las variables altura, diámetro del tallo, yemas y hojas de las plántulas, con la determinación del crecimiento, a partir del momento de la

SAGARPA-CCYTEM, Proyecto CCD60927

inoculación tanto en plántulas como en estacas de diferentes ecotipos y hasta los 45 días después de inocular. Para comparar se utilizaron dos biofertilizantes comerciales de la Biofábrica Siglo XXI que contiene *Azospirillum brasilense, Glomus intrarradices y Rizobium etli*) y de La Abeja" que contiene *Trichoderma, Glomus intrarradices, Bacillus thuringiensis y Rhizobium*, este último en composta de caña.

4) En vivero rústico se compararon 4 tratamientos de un ecotipo en almácigo (tierra-tezontle y arena); también 4 diferentes ecotipos en bolsa con el mismo sustrato vs cuatro tratamientos de inoculación con 4 réplicas. La unidad experimental se conformó de 10 plántulas. Siglo XXI y La Abeja se inocularon con sustrato de composta de caña. El consorcio CCG con vermicomposta o sustrato del almácigo. Se tomaron las mismas variables para el análisis estadístico.

5) Se realizó la identificación de las bacterias de la fase rizosférica de plántulas de *J curcas* biofertilizadas en campo utilizando el método de secuenciación del gen 16S ribosomal. Siguiendo los pasos que a continuación se indican. a) Aislamiento de la muestra rizosférica. b) Extracción de ADN. c) Mezcla de los componentes de la reacción de amplificación. d) la Amplificación del gen 16S ribosomal con cebadores universales para bacteria. El producto de PCR se clonó en un vector plasmídico que se transformó en células competentes de *E coli*. y se realizó la extracción del ADN plasmídico con el gen clonado. e) Secuenciación del amplicón. f) Análisis de la secuencia. g) Corrección de errores y h) Comparación con otras secuencias mediante BLAST para su identificación.

RESULTADOS

La caracterización de las semillas de *J curcas* colectadas en 9 diferentes estados de la República nos permitieron seleccionar a TLA-1 ya parcialmente domesticada en Morelos (con origen tlaxcalteca), con 0.0 ppm de esteres de forbol en el aceite de sus semillas, verificado por HPLC. TLA-1 tiene un porcentaje de 90% de germinación. Las semillas presentaron en promedio 8.73 mm de diámetro, 16.27 mm de longitud y peso de 0.62 g.

En las tablas 1 y 2 se muestra el efecto de los distintos inoculantes por triplicado de plantas en maceta con sustrato no estéril, en vivero rústico 45 ddi. El tiempo está dado entre la fecha de inoculación y el tiempo final de lectura.

Tabla 1

Tratamiento	Promedios Longitud (cm) Día 0	1	2	3	T
T1	3.2	5.9	5.9	8.1	4.9
T2	3.4	5.3	5.7	7.4	4.0
T3	2.1	4.5	5.8	6.1	4.0
T4	3.3	4.7	5.0	7.2	3.9
T5	3.4	4.9	5.6	7.5	4.1
T6	3.8	5.4	6.2	7.7	3.9
T7	3.6	5.2	7.2	7.2	3.6
T8	4.1	6.4	6.7	8.7	4.6
T9	4.3	6.4	7.2	9.2	4.9
T10	4.2	4.4	6.5	7.6	3.4
T11	4.4	9.5	9.6	12.1	7.7
T12	2.8	4.4	6.3	7.5	4.7
T13	3.3	4.9	8.6	10.4	7.1

T = longitud desarrollada durante 45 ddi.

Tabla 2

Tratamiento	Promedios (cm) Diámetro	Altura
T1	0.7	7.63
T2	0.9	11.93
T3	0.73	7.33
T4	1.03	16.77
T5	0.97	12.93
T6	0.9	12.67
T7	0.8	7.5
T8	0.83	9.6
T9	0.9	10.63
T10	1.13	15.17
T11	1.1	14.47
T12	1.03	13.03
T13	0.9	12.0

Diámetro y altura a los 45 ddi

Los resultados de la **Tabla** 1 permitieron identificar dos tratamientos como los mejores para promover el crecimiento, el T11 de la Biofábrica Siglo XXI y el T13, el Consorcio CCG. En la **Tabla 2**, se identificó a T2= R *phaseoli*, T4 y T5= *Bradyrhizobium diazoefficiens*, T10= *Glomus* + *Azospirillum*, T11= Biofábrica Siglo XXI, T12= Consorcio CCG + *Glomus* + *Azospirillum* y a T13= Consorcio CCG como promotores de crecimiento.

En otras condiciones con plántulas de diferentes variedades, en propagación en almácigo o inoculación en estacas en sustrato estéril, destacó la inoculación con el Consorcio del CCG, con el inoculante de la "Biofábrica Siglo XXI", y el de la "La Abeja". Estos tres bioinoculantes reflejaron la capacidad de promoción de crecimiento que tiene los microorganismos con ellos incorporados en la zona radicular de las plántulas.

Algunos de los microorganismos identificados por las secuencias nucleotídicas del gen 16S ribosomal de muestras obtenidas de rizósfera de las plantas biofertilizadas se muestran en las tablas 3 y 4. El número de bacterias identificadas es mayor a 700.

Tabla 3

Microorganismos	Identidad	Cobertura
R. tropici	87.90%	99.32%
S. americanum	91.10%	97.76%
S. fredii	90.90%	99.93%
R. huautlense	88.00%	99.93%
R. phaseoli	90.50%	90.50%
R. gallicum	91.10%	91.10%
R. etli	90.50%	99.93%
R. lentis	90.50%	99.93%
A. rhizogenes	90.70%	99.93%
Ensifer americanum	90.70%	90.70%

Planta con 15 días de inoculada con Consorcio-CCG y vermicomposta estéril como sustrato. Suelo con pH=7.85.

Tabla 4

Microorganismos	Identidad	Cobertura
R. tropici	85.90%	99.93%
S. phaseoli	87.20%	94.24%
S. etli	86.60%	99.93%
R. gallicum	84.60%	99.93%
R. azibence	86.50%	99.72%
R. laguerreae	86.20%	99.93%
R. aegyptiacum	86.70%	97.85%
R. mongolense	86.40%	97.85%
R. loessense	87.20%	93.54%
B. phytofirmans	95.10%	86.32%

Resultados de la parcela 2, con 45 días de biofertilización en campo. Suelo con pH=6.81.

La presencia de las cepas del inoculante en rizósfera en suelos con diferente pH, revela su capacidad competitiva versus la microflora nativa (también identificada), de donde se estableció el cultivo y su capacidad de colonización o interacción con la planta de *Jatropha* no tóxica en diferentes condiciones.

CONCLUSIÓN:

La capacidad de algunos inoculantes de ubicarse en rizósfera de las plantas inoculadas en el campo, nos permite reforzar su utilización en este cultivo. El hecho que las empresas antes mencionadas tengan vocación para la producción y uso de biofertilizantes apropiados para ese cultivo, así como la experiencia del CCG, la caracterización y pruebas experimentales con MPCP, crean un nicho de oportunidad para la futura producción sustentable de ***J. curcas.***

Reconocimientos

A la Ing. Nancy Reyes García (KSH Innovación Automotriz SA. de CV.) por su apoyo técnico en campo.

Referencias

[1] Antoun H and Prevost, D. (2005). Ecology of plant growth promoting rhizobacteria in PGPR. - Biocontrol and Biofertilization. (ed Z.A. Siddiqui) Springer, Dordrecht, the Netherland, pp 1-38.

[2] Azcón-Aguilar, Concepción y Barea José. (1997) Applying mycorrhiza biotechnology to horticulture: significance and potentials. Scientia Horticulturae, 68:1-24.

[3] Balota, E.L.; Machineski, O.; Truber, P.V.; Scherer, A. and de Souza, F.S. (2011). Physic nut plants present high mycorrhizal dependency under condition of low phosphate availability. Braz. J. Plant Physiol. 23(1):33-44.

[4] Barea, José, et al. (2005). Microbial co-operation in the rhizosphere. Journal of Experimental Botany, 56(417):1761–1778.

[5] Blat R.G.; Rasul, J.A.; Qureshi, K and A. Malik (1990). Characterization of *Azospirillum* and related diazotrophos associated with roots of plants growing in saline soils. World J. Microbiol. Biotechnol. 6:46-52

[6] Cano Fuentes Graciela. (1979). Etnobotánica mexicana: contribución al conocimiento de la flora medicinal de Cuetzalan, Puebla. Tesis Lic., México, DF. Facultad de Ciencias, UNAM, 106p.

[7] Cuenca, Gisela et al., (2007). Las micorrizas arbusculares como una alternativa para una agricultura sustentable en áreas tropicales. Interciencia, vol.32, no.1, p. 23-29

[8] Diaz, H. (2007). Biofertilización, Bacterias Promotoras del Crecimiento y Biofumigación. Azospirillum, Micorriza y Rhizobium, Biofertilizantes Microbianos en una Agricultura Sustentable. En: Agricultura

[9]] Foidl, N., Foidl, G., Sanchez M., Mittelbach, M., Hackel, S. 1996. Jatropha curcas L as a source for the production of biofuel in Nicaragua. Biores. Technology. 58: 77-82.

[10] Francis, G.; Edinger, R., Becker K. (2005). A concept for simultaneous wasterland reclamation, fuel production and socio-economic development in degraded areas in India, Need potential and perspectives of *Jatropha* plantations. Natural Resources Forum. 29: 12-24

[11] Hoagland D and Armon (1950). The water-culture method for growing plants without soil. Berkeley, Calif.: University of California, College of Agriculture, Agricultural Experiment Station. Retrieved, October 2014..

[12] Peralta Diaz, H. (2007). Biofertilización, Bacterias Promotoras del Crecimiento y Biofumigación. Azospirillum, Micorriza y Rhizobium, Biofertilizantes Microbianos en una Agricultura Sustentable. En: Agricultura Sustentable y Biofertilizantes. Ed. Ricardo Lugo-Saldívar y Jorge Galo Medina-Torres. CIQA, UAA Antonio Narro. Cap.8:121-132.

[13]

[14] Stackebrandt E, Goebel BM (1994) Taxonomic note: A place of DNA-DNA reassociation and 16S rRNA sequence analysis in the present species definition in bacteriology. Int. J. Syst. Bacteriol. 44:846-849.

Reducción de redes de intercambio de calor redundantes con optimización de multi-arranque estocástico

*Luis. E. Pedroza-Robles, Juan M. Zamora-Mata**
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México
*jmzm@xanum.uam.mx

***Resumen*— En este trabajo se aborda la reducción de redes de intercambio de calor con un número sobreestimado de equipos, para la obtención de estructuras óptimas mediante un enfoque de optimización de multi-arranque estocástico. Las redes redundantes diseñadas bajo algún esquema de síntesis, en conjunto con una metodología de optimización iterativa permiten reajustar las variables de decisión abriendo la posibilidad de eliminar equipos en cada iteración, obteniendo un conjunto de redes de intercambio de calor donde cada una pudiera presentar diferencias estructurales y en el costo total anual (CTA). Se resalta la implementación del procedimiento de reducción de redes redundantes con un caso de estudio de la literatura, mostrando que la topología pre-establecida utilizada contiene 6 óptimos locales diferentes.**

Palabras Clave*— *Redes de intercambio de calor, Programación no lineal, Múltiples óptimos locales.

I. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los procesos industriales involucran producción o absorción de energía en forma de calor. La síntesis de redes de intercambio de calor es un elemento clave para el diseño de plantas industriales pues provee una forma eficiente de minimizar los costos de operación de la planta y de reducir emisiones contaminantes al medio ambiente. Diseñar redes de intercambio de calor óptimas es una tarea desafiante debido a que el problema de síntesis es altamente combinatorial, no lineal y no convexo. Por estas razones el problema de síntesis de redes de intercambio de calor es uno de los más estudiados dentro de la ingeniería de sistemas de procesos, siendo un área de investigación activa durante las últimas décadas donde diversas técnicas de síntesis y optimización han sido propuestas en la literatura.

Algunas de las metodologías de síntesis generan diseños iniciales de redes de intercambio de calor con un número sobreestimado de equipos [1, 2, 3], estas redes redundantes poseen la característica de tener un dominio factible establecido y de presentar cierto número de grados de libertad. Esto implica la posibilidad de obtener múltiples diseños óptimos locales los cuales pudieran exhibir diferencias estructurales y en el costo total anual (CTA) de la red.

Asegurar optimalidad global, aún en problemas donde el espacio de búsqueda está acotado dada una topología pre-establecida, resulta una tarea compleja con las herramientas matemáticas y computacionales actuales. Yee y Grossmann [4] realizaron la sub-optimización de estructuras fijas obtenidas a partir de su modelo "Synheat" utilizando programación no lineal (PNL). Ryoo y Sahinidis [5] desarrollaron un algoritmo de ramificación y reducción para la optimización global determinista de redes de intercambio de calor, incluyendo pruebas de optimalidad y factibilidad para disminuir el espacio de búsqueda e incrementar la eficiencia del algoritmo. Zamora y Grossmann [6] usaron un algoritmo de ramificación y contracción para la síntesis de redes de intercambio de calor sin división de corrientes acotando la diferencia de temperaturas media logarítmica (DTML) con híper-planos. Zamora y Grossmann [7] abordan la optimización global determinista utilizando un algoritmo de ramificación y acotamiento haciendo uso de subestimadores convexos para el área de intercambio de calor. Sin embargo, estas técnicas suelen involucrar un alto costo computacional, incluso en problemas de mediana escala, sumado a que frecuentemente se encuentran limitadas a ciertas suposiciones o simplificaciones.

Las metodologías de búsqueda estocástica han probado tener la capacidad de lidiar con problemas de optimización, sin verse restringidas por las no convexidades involucradas en los modelos. Myankooh y Shafiei [8] proponen la optimización de topologías con configuración pre-establecida mediante un algoritmo de colonia de hormigas, permitiendo re-examinar las redes de intercambio de calor y obteniendo soluciones óptimas más económicas, pero limitándose a redes sin división de corrientes. Núñez-Serna y Zamora [9] proponen un enfoque de optimización con multi-arranque estocástico, el cual combina en cada iteración la inicialización aleatoria para los valores de cargas térmicas, fracciones de flujo, y temperaturas intermedias con un modelo de PNL para la optimización, esto permite explorar eficientemente diferentes zonas del espacio de solución y exponer diferentes estructuras óptimas locales.

En este trabajo se implementa la reducción de topologías redundantes utilizando el algoritmo de optimización de multi-arranque estocástico [9]. El método de solución ofrece la oportunidad de mejorar dichos diseños pre-establecidos los

cuales pueden contener una o varias soluciones óptimas locales competitivas que no eran evidentes en un principio para el diseñador. Esto se logra reduciendo el número de intercambiadores de calor al minimizar el CTA con técnicas de PNL. La eliminación de equipos redundantes de la red se produce cuando la carga térmica de esos equipos es llevada a cero por el proceso de optimización. Así, la técnica de multi-arranque es capaz de producir un conjunto de diseños viables reducidos que presentan diferencias tanto en su topología como en el CTA.

II. METODOLOGÍA

El problema de reducción de topologías redundantes que se aborda en este trabajo se formula a continuación. Se cuenta con un conjunto de corrientes calientes de proceso que deben ser enfriadas y un conjunto de corrientes de proceso frías que deben ser calentadas. Asociado a cada corriente de proceso existen valores conocidos de flujos de capacidad calorífica, así como de temperaturas de suministro y objetivo. Un conjunto de servicios de calentamiento y enfriamiento están disponibles, con valores conocidos de temperaturas de entrada y salida, y sus correspondientes costos. Adicionalmente la topología de una red de intercambio de calor redundante viable está dada. El propósito del problema abordado consiste en determinar el conjunto de óptimos locales contenidos en la red redundante.

Se tienen en cuenta las siguientes suposiciones: i) los flujos de capacidad calorífica se consideran constantes, calculados a una temperatura intermedia; ii) las corrientes de proceso no experimentan cambios de fase; iii) se utilizan intercambiadores de calor de contracorriente; iv) los coeficientes de película para la transferencia de calor para todas las corrientes o los coeficientes globales de transferencia de calor para todos los intercambiadores son conocidos; v) se especifica una diferencia de temperatura mínima EMAT para el intercambio de calor; vi) se conocen los costos unitarios de operación, para servicios de calentamiento y enfriamiento; y vii) los costos de capital de los intercambiadores de calor individuales siguen una ley de costos exponenciales en función del área de transferencia de calor.

Se toma a consideración la topología pre-establecida mostrada en la Figura 1, desarrollada con la metodología de Pedroza y Zamora [3]. Dichas redes redundantes son generadas mediante una propuesta de diseño usando la distribución de cargas térmicas obtenidas de la solución del modelo de transporte para resolver el problema de mínimo requerimiento de servicios auxiliares [10]. Estas redes redundantes presentan una cantidad sobreestimada de equipos y divisiones de corrientes, y por lo tanto pudieran poseer un CTA poco atractivo, sin embargo, son creadas con la premisa de conservar todos los intercambios de calor necesarios que son prometedores para llevar a cabo la tarea de máxima recuperación de energía (MER). Las redes MER tienen un espacio de búsqueda acotado viable, por lo que siempre se obtendrá al menos un diseño óptimo local.

Debido a las características no convexas del problema, existe una fuerte dependencia entre la inicialización de las variables y la calidad de la solución, por esta razón es posible considerar una variedad de puntos de arranque para obtener un conjunto de soluciones óptimas locales. El algoritmo de multi-arranque estocástico consiste de dos fases; en la primera fase se eligen valores para las cargas térmicas, temperaturas intermedias, diferencias de temperatura y fracciones de flujo de forma aleatoria con una distribución probabilística uniforme dentro del dominio de las cotas inferiores y superiores calculadas previamente para cada variable. En la segunda fase se resuelve un modelo de PNL en búsqueda de un óptimo local considerando los valores de inicialización de la fase uno. Se utiliza la aproximación de Paterson [11] para reemplazar la DTML con el fin prevenir inconveniencias computacionales causadas por las no-convexidades que estos términos introducen al modelo.

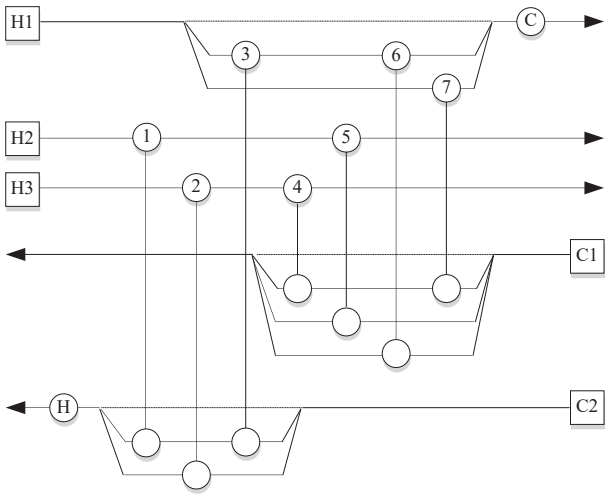


Fig. 1. Red redundante de intercambio de calor.

Dada una red redundante cuyos elementos topológicos están definidos. Se puede escribir el algoritmo en forma de pseudocódigo para su reducción de la siguiente manera.

1. INICIO
2. Se declaran los datos de entrada en términos de conjuntos asociados a la red redundante.
3. **Para** itera = 1 hasta Número_de_iteraciones.
4. Inicialización aleatoria de las variables de decisión.
5. Resolver el modelo de programación no lineal para la eliminación de equipos redundantes.
6. **Si** (Se obtuvo un óptimo local) **entonces** se guarda registro de la solución.
7. **Fin_Si.**
8. itera = itera + 1.
9. **Fin_Para.**
10. Obtención de múltiples redes de intercambio de calor óptimas.
11. FIN

III. RESULTADOS

Los datos del problema ilustrativo utilizado para la generación de la red redundante representada en la Figura 1 y para el método de optimización de multi-arranque estocástico, fueron extraídos de un problema propuesto por Zamora y Grossmann [7]. El problema consiste de tres corrientes de proceso calientes y dos frías. También se cuenta con una corriente para servicios de calentamiento y una corriente para servicios de enfriamiento. La función de costos de capital es para todos los intercambiadores de calor 7400+80[A en m²]. Los datos del problema se presentan en la Tabla 1.

La optimización de multi-arranque estocástico para la red redundante se implementó y resolvió en el ambiente GAMS 21.4 utilizando el resolvedor CONOPT 3. Se realizaron 500 iteraciones requiriendo un total de 32.251s de CPU; se determinó factibilidad en todas las iteraciones identificando 6 óptimos locales diferentes cuyas reincidencias se muestran en la Figura 2. Distintos equipos fueron eliminados en cada solución por el modelo de PNL exponiendo diseños de redes de intercambiadores de calor con diferente CTA, las estructuras de red obtenidas resultado de la optimización de la red redundante se presentan en la Figura 3. Las soluciones óptimas locales se reevalúan con la DTML para comparar con resultados reportados en la literatura.

En a Tabla 2 se detallan los algunos resultados importantes para cada óptimo local. Se puede observar que la red de intercambio de calor con menor CTA exhibe las mejores características topológicas, teniendo un menor número de equipos, de divisiones de corrientes y una menor área total, no obstante, cabe señalar que es la red que recupera menos calor. Esto se debe a que el cargo fijo de los intercambiadores de calor tiene una mayor influencia en el CTA de la red que el costo de los servicios auxiliares.

La mejor solución obtenida en este trabajo descrita en la Figura 3f presenta un CTA de $80,847.71, la misma estructura fue determinada Pettersson [12], no obstante, dicho autor reporta un CTA de $80,962. La diferencia en costos se debe a que la metodología que proponen está restringida a mezclado isotérmico. Esto indica que el método de multi-arranque estocástico no solo es capaz de eliminar equipos redundantes, sino que también permite definir una adecuada distribución en los valores de las variables sin hacer uso de la simplificación de mezclado isotérmico.

Tabla 1. Datos de corrientes y costos del problema.

Corriente	F (kW °C^{-1})	Ts (°C)	To (°C)	h (kW m^2 °C^{-1})	Costo ($ año^{-1} kW^{-1})
H1	2.285	159	77	0.10	-
H2	0.204	267	80	0.04	-
H3	0.538	343	90	0.50	-
C1	0.933	26	127	0.01	-
C2	1.961	118	265	0.50	-
HU	-	300	300	0.05	110
CU	-	20	60	0.20	10

Tabla 2. Resumen de resultados.

CTA ($ año^{-1})	Número de equipos	Calor recuperado (kW)	Servicios de calentamiento (kW)	Servicios de enfriamiento (kW)	Área (m^2)
95,767.60	7	178.48	204.02	183.16	246.18
91,681.08	7	240.36	142.14	121.27	287.92
88,174.23	6	181.25	201.25	180.38	247.92
85,497.33	6	214.31	168.19	147.32	264.04
84,754.57	6	217.69	164.81	143.95	259.82
80,847.71	5	174.26	208.24	187.37	238.35

La mejor solución reportada en la literatura fue desarrollada por Gupta y Gosh [13] con un CTA de $80,379 cuya red se muestra en la Figura 4, dicha red de intercambio de calor tiene una estructura similar a la obtenida en este trabajo y el mismo número de equipos, difiriendo únicamente en que el calentador se coloca en una sub-corriente paralelamente al equipo uno. La reducción de redes redundantes más generales que incluyan servicios auxiliares intermedios debe ser estudiada a futuro pues pudiera representar una importante mejora a los procedimientos aquí propuestos

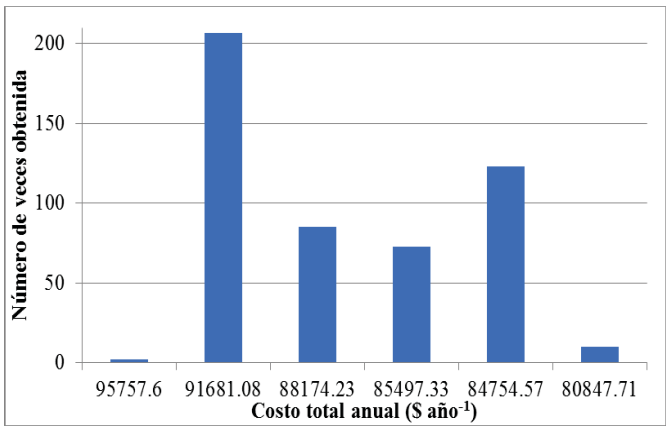


Fig. 2. Histograma de soluciones óptimas locales obtenidas.

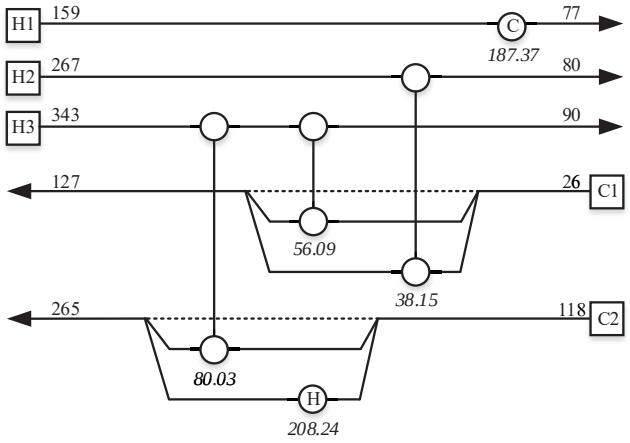
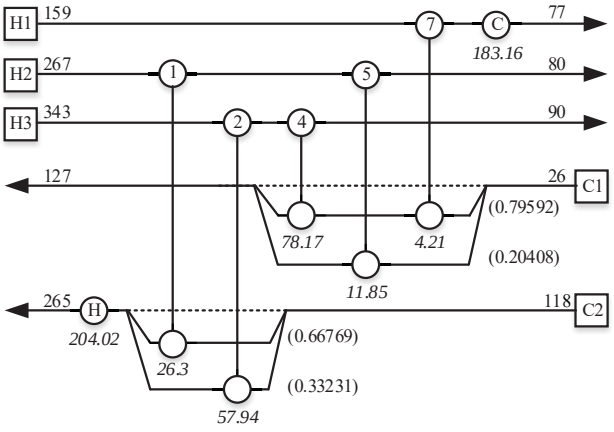
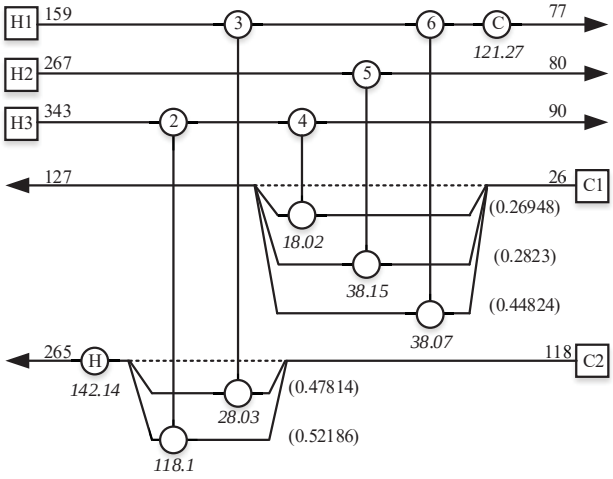


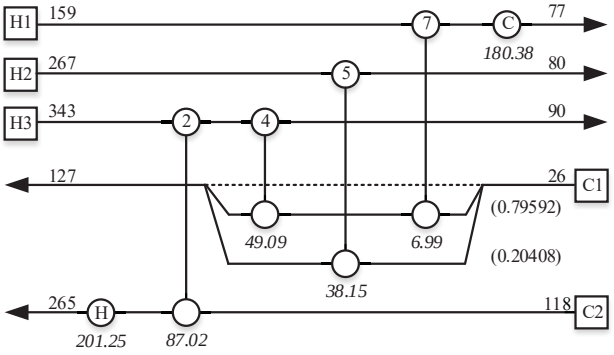
Fig. 4. Solución obtenida por Gupta y Gosh [13] con CTA reportado de $80,379.



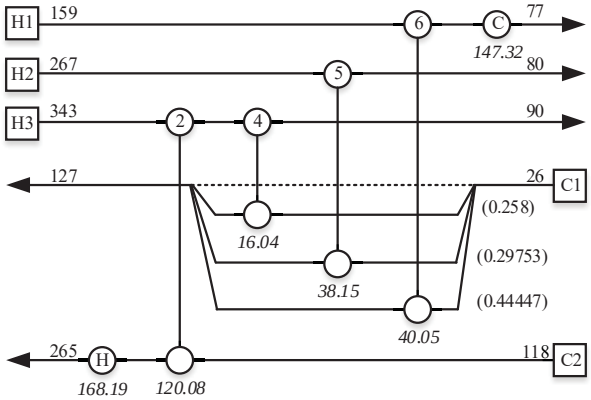
a) Óptimo local con CTA de $95,767.6



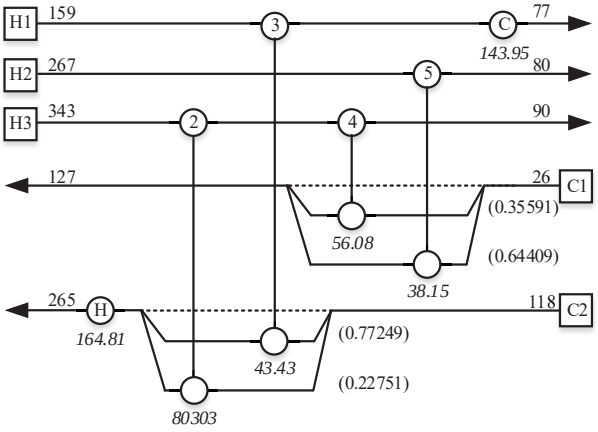
b) Óptimo local con CTA de $91,681.08



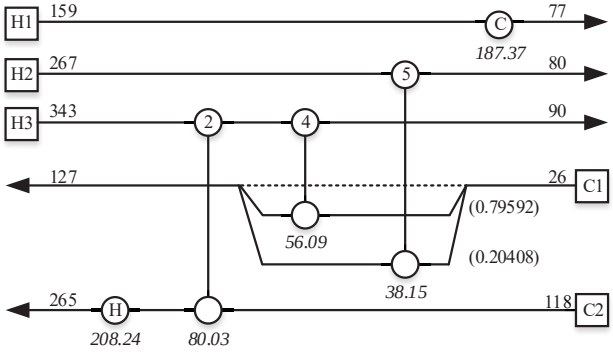
c) Óptimo local con CTA de $88,174.23



d) Óptimo local con CTA de $85,497.33



e) Óptimo local con CTA de $84,754.57



f) Óptimo local con CTA de $80,847.71

Fig. 3. Diferentes soluciones óptimas locales obtenidas para el caso de estudio abordado (cargas térmicas (kW) en cursivas y fracciones de flujo en paréntesis).

IV. Conclusiones

En este trabajo se estudia la posibilidad de obtener un conjunto de redes de intercambio de calor a partir de la reducción de redes redundantes. El enfoque de optimización con multi-arranque estocástico resulta ser de suma utilidad pues no solo permite eliminar adecuadamente equipos redundantes, sino que también permite distribuir de forma eficiente los valores de las variables de decisión. La mejor solución obtenida para el caso de estudio abordado posee un CTA tan solo un 0.56% por arriba de la mejor solución reportada en la literatura.

El análisis de las diferentes soluciones óptimas locales obtenidas mediante la reducción de redes redundantes resulta interesante pues deja en visto diferentes aspectos, no solo cualitativos, medidos por el CTA de la red, sino también cuantitativos como pudieran ser estructuras más simples que mejoren la operabilidad y controlabilidad de la planta, dando al diseñador la opción de elegir el diseño final que implique un mayor beneficio tomando en cuenta más de un solo aspecto.

Reconocimientos

El primer autor desea agradecer el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para cursar la maestría en ingeniería química en el programa de posgrado de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I), incluido en el registro de posgrados de excelencia, así como al Laboratorio de Síntesis, Optimización y Simulación de Procesos del Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica de la UAM-I por las facilidades otorgadas en la institución.

Referencias

[1] B. Linnhoff and E. Hindmarsh, “The pinch design method for heat exchanger networks”, Chemical Engineering Science, 1983, vol. *38*(5), pp. 745-763.

[2] H.K. Shethna, J.M. Jezowski and F.J.L. Castillo, “A new methodology for simultaneous optimization of capital and operating cost targets in heat exchanger network design”, Applied thermal engineering, 2000, vol. *20*(15), pp. 1577-1587.

[3] L.E. Pedroza-Robles, J.M. Zamora, “Método híbrido para la síntesis de redes de intercambio de calor”, XXXVII Encuentro Nacional de la AMIDIQ. Congreso llevado a cabo en Puerto Vallarta, Jalisco, México, 2016, pp. 2781-2786.

[4] T.F. Yee and I.E. Grossmann, “Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis”, Computers and Chemical Engineering, 1990, vol. 14(10), pp. 1165-1184.

[5] H.S. Ryoo, and N.V. Sahinidis, “Global optimization of nonconvex NLPs and MINLPs with applications in process design”, Computers and Chemical Engineering, 1995, vol. 19(5), pp. 551-566.

[6] J.M. Zamora and I.E. Grossmann, “A comprehensive global optimization approach for the synthesis of heat exchanger networks with no stream splits”, Computers and chemical engineering, 1997, vol. *21*, pp. S65-S70.

[7] J.M. Zamora, and I.E. Grossmann, “A global MINLP optimization algorithm for the synthesis of heat exchanger networks with no stream splits”. Computers and Chemical Engineering, 1998, vol. 22(3), pp. 367-384.

[8] Y.P. Myankooh, and S. Shafiei, “Application of ACOR to find optimal no stream splitting heat exchanger networks for pre-designed heat exchanger networks”. Chemical Engineering Research and Design, 2015, vol. 96, pp. 158-171.

[9] R.I. Núñez-Serna, and J.M. Zamora, “NLP model and stochastic multi-start optimization approach for heat exchanger networks”. Applied Thermal Engineering, 2016, vol. 94, pp. 458-471.

[10] J. Cerda, A.W. Westerberg, D. Mason, and B. Linnhoff, “Minimum utility usage in heat exchanger network synthesis A transportation problem”, Chemical Engineering Science, 1983, vol. 38(3), pp. 373-387.

[11] W.R. Paterson, “A replacement for the logarithmic mean”, Chemical Engineering Science, 1984, vol. *39*(11), pp. 1635-1636.

[12] F. Pettersson, “Heat exchanger network design using geometric mean temperature difference”. Computers and Chemical Engineering, 2008, vol. 32(8), pp. 1726-1734.

[13] A. Gupta, P. Ghosh, “A randomized algorithm for the efficient synthesis of heat exchanger networks”. Computers and Chemical Engineering, 2010, vol. 34(10), pp. 1632-1639.

Desarrollo de una estación de monitoreo para la evaluación de potencial eólico

Israel Esquivel Hernández, Tadeo Agustín Guerrero Vargas, René Tolentino Eslava.
Instituto Politécnico Nacional, ESIME Zacatenco, Departamento de Ingeniería en Control y Automatización
Ciudad de México, México
iesquivelh0900@alumno.ipn.mx, tguerrerov1200@alumno.ipn.mx, rtolentino@ipn.mx

Resumen **- Se presenta el diseño de un sistema de monitoreo de condiciones meteorológicas para la evaluación de potencial eólico. El sistema se desarrolló en LabVIEW y se empleó un anemómetro de copas, una veleta, sensores de temperatura, humedad y presión barométrica. El sistema realiza el muestreo cada segundo y almacena el valor promedio cada 10 min, lo cual cumple con la norma IEC 61400-12-1. El instrumento virtual determina la velocidad del viento, dirección del viento, presión atmosférica, temperatura, humedad relativa y densidad de la atmósfera, parámetros que marca la norma. Además la estación de monitoreo genera una base de datos con los valores registrados. Se realizó una serie de registros de condiciones ambientales con muestreos de 24 h y 85 h, para comprobar el comportamiento del sistema, obteniéndose registros de estos parámetros en la ESIME Zacatenco del IPN.**

Palabras clave — Estación Meteorológica, Instrumento Virtual, Potencial Eólico, Velocidad del Viento.

I. INTRODUCCIÓN

La capacidad de generación instalada en nuestro País por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) a diciembre del 2016 fue de 42 611 MW, los Productores Independientes de Energía (PIE) tuvieron una capacidad instalada de 12 953 MW. Entre ambos generaron 55 564 MW, con tecnologías de vapor (combustóleo y gas), carboeléctrica, geotermoeléctrica, ciclo combinado, turbogas, combustión interna, hidroeléctrica, eoloeléctrica, nucleoeléctrica y solar fotovoltaica. La energía eólica aportó 699.2 MW, siendo un total de 1.1% de la capacidad instalada entre CFE y PIEs [1]. México tiene como meta que el 35% en la generación de energía eléctrica para el 2024 provenga de energías limpias y el 50% en el 2050. El potencial eólico estimado es de 50 000 MW, del cual se requieren utilizar alrededor de 17 000 MW para lograr el objetivo en el 2024 [2].

Las turbinas eólicas de eje horizontal o vertical se emplean para aprovechar la energía del viento. En parques eólicos con capacidades del orden de MW las turbinas horizontales son las más utilizadas. Por otro lado, las turbinas verticales se usan para capacidades bajas en lugares donde las condiciones no son favorables para las de eje horizontal. Para instalar turbinas eólicas es necesario tener un estudio de las características del viento, tales como velocidad del viento, dirección del viento, densidad y variación de la velocidad con la altura, así como las horas y estaciones del año en las que se presentan. Estas mediciones se realizan por un periodo de 5 años a 10 años con el fin de elaborar una estadística confiable del sitio.

Para realizar el estudio de la velocidad del viento y estimar el potencial eólico se emplea la norma IEC-61400-12-1 [3] o el procedimiento de la MEASNET [4] (Measurement Network of Wind Energy Institute). Ambos establecen que la velocidad del viento y de ser posible la dirección del viento, presión atmosférica, temperatura y humedad relativa, deben medirse a una frecuencia de 1 Hz y determinarse el valor promedio cada 10 min, generándose también una base de datos con las velocidades medidas. Por lo que el objetivo de este trabajo es presentar el diseño de una estación de monitoreo para la estimación del potencial eólico de acuerdo a los requisitos marcados por la norma IEC-61400-12-1, con el propósito de evaluar la factibilidad de instalar turbinas verticales y horizontales de potencia baja en las condiciones de la Ciudad de México.

II. INSTRUMENTACIÓN Y EQUIPO

Para el desarrollo de la estación de monitoreo se usó un anemómetro, una veleta y sensores de temperatura, humedad y presión barométrica, una tarjeta de adquisición de datos, una tarjeta de desarrollo Arduino y el software LabVIEW®.

A. Anemómetro de copas

Es un anemómetro de la marca INSPEED, modelo VORTEX Serie II, con 8 pulsos por revolución. La velocidad máxima que puede medir es de 55.88 m/s (125 mph), tiene una exactitud menor a 4% de la lectura o 0.447 m/s (1 mph) la que sea mayor. Se alimenta con 5 V de CD y genera una señal de salida de 0.138 m/s/Hz (0.31 mph/Hz). Este se calibró en un intervalos de 3 m/s a 35 m/s, obteniéndose un factor de calibración en todo el intervalo de 0.171 m/s/Hz (0.38 mph/Hz). La salida del anemómetro es una señal de onda cuadrada cuya frecuencia varía en función de la cantidad de pulsos que son detectados. La velocidad se obtiene multiplicando la frecuencia de la señal por el factor de calibración.

B. Veleta

Es el modelo E-Vane 2, marca INSPEED, tiene un imán permanente en su interior que rota en función de la dirección del viento, la posición del imán se mide mediante un sensor de efecto Hall. Esta se alimenta a 5 V de CD y genera una señal de salida del 5% al 95% respecto a la alimentación, el intervalo de operación es de 360° sin banda muerta, la exactitud es de ±1.7% de la escala completa (± 6°) y cuenta con ajuste al Norte que permite una instalación correcta.

C. *Sensor de temperatura*

La medición de temperatura se realizó con un sensor LM35DZ, es un sensor lineal de temperatura de propósito general, su alcance es de -55 °C a 150 °C, se alimenta de 4 V a 30 V de CD, su salida es a tres hilos y entrega 10 mV/°C.

D. *Sensor de humedad*

Se utilizó el sensor HIH-4030 de Honeywell®. Para calcular la humedad relativa, se requiere conocer la tensión de salida y la temperatura ambiente para realizar la compensación. Este sensor se alimenta de 4 V a 5.8 V de CD, es necesario conocer la tensión de alimentación del sensor para compensar la humedad por variaciones eléctricas.

E. *Sensor de presión atmosfperica*

Esta presión se midió con el sensor BMP180, este es de alta precisión y está diseñado para conectarse directamente a un microcontrolador y comunicarse a través del protocolo I2C, requiere de una alimentación de 5 V de CD.

F. *Arduino uno*

Se usó una tarjeta Arduino UNO® para la lectura del sensor de presión barométrica a través del protocolo I2C y enviar los datos mediante protocolo serial a LabVIEW®. La tarjeta se alimenta a través del puerto USB de comunicación a una tensión de 5 V de CD.

G. *Tarjeta de adquisición de datos*

Para el muestreo de datos de los demás sensores se usó la tarjeta de adquisición de datos (DAQ) USB-6009 de National Instruments (NI), esta cuenta con 8 entradas analógicas, velocidad de muestreo de 48 kS/s, dos salidas analógicas, 12 entradas/salidas digitales, fuente de alimentación fija de 5 V. Todos los instrumentos a excepción del anemómetro se alimentan de una fuente externa a la tensión requerida, el anemómetro se alimenta con la fuente de la DAQ.

III. DESARROLLO DEL SISTEMA DE MONITOREO

A. *Adquisición de datos*

Para adquirir las señales de los sensores de humedad relativa, temperatura, presión barométrica, dirección y velocidad de viento, se desarrolló un programa en LabVIEW®. Éstas se obtienen mediante el módulo DAQ Assistant, posteriormente cada señal es procesada por filtros digitales para eliminar el ruido. Después de filtrar la señal de velocidad se multiplica por el factor de calibración para obtener la velocidad de viento. La dirección del viento se obtiene en un intervalo de 0° hasta 360° en función de la señal analógica adquirida, por lo que se determinó su curva característica. Filtradas las señales de temperatura y humedad relativa se aplica la ecuación de cada una obteniendo la medición correcta (Figura 1). La presión barométrica se obtiene con la tarjeta Arduino UNO que envía la señal por protocolo serial a la computadora, dentro del programa principal esta señal es recolectada utilizando los bloques de RS232 (Figura 2). Adicionalmente se realiza el cálculo de la densidad del viento utilizando la ecuación de la norma IEC 61400-1, que considera la humedad relativa, presión atmosférica y temperatura.

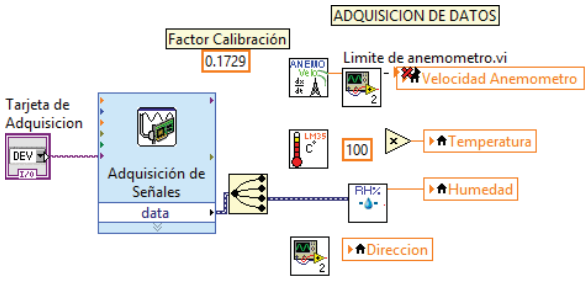


Figura 1. Adquisición de datos de velocidad, temperatura, humedad relativa y dirección del viento.

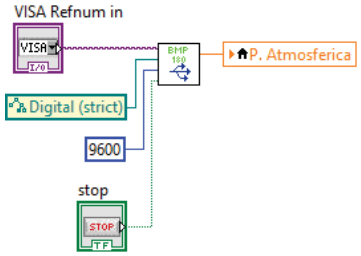


Figura **2**. Adquisición de presión barométrica.

B. *Recolección de datos y promedio*

La figura 3 muestra la programación para generar una tabla con los valores de cada una de las muestras, así como fecha, hora y número de datos registrados. En este bloque se modifican los decimales que se mostraran y el formato de la fecha y ahora, la tabla se limita a los promedios realizados.

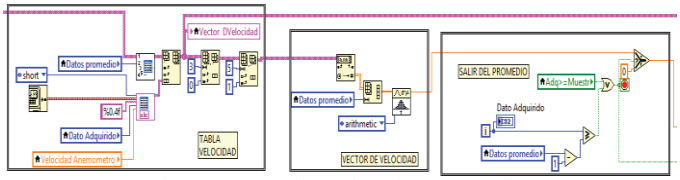


Figura 3. Datos de recolectados y promedio.

Para la generar la tabla de valores promedio, se dividió el proceso en tres secciones. La figura 4 muestra la conformación del vector velocidad, en esta primera sección se almacenan todos los datos adquiridos de forma continua.

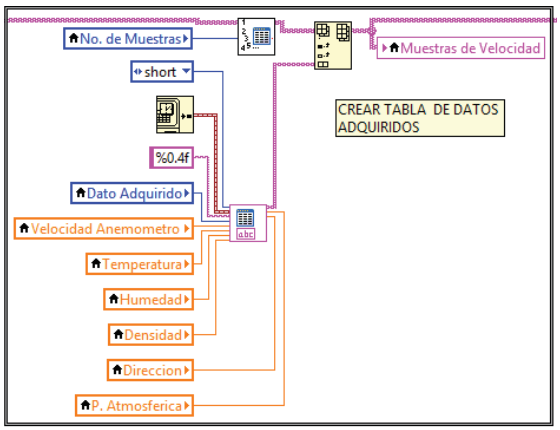


Figura 4. Tabla principal de datos con muestras en intervalo de tiempo seleccionado.

Posteriormente, los datos se convierten a tipo numérico y se genera el vector de datos adquiridos que se almacenan en un arreglo de dimensión n (n, número de datos a promediar). En la sección dos, los valores se pasan a un módulo aritmético, que determina el promedio de los datos (Figura 5). La última sección, transfiere el valor promedio a un selector, con el cual, solo se fija un límite mínimo de velocidad a mostrar y con ello se envía al indicador, de este modo el usuario conoce la velocidad promedio del viento para cumplir con lo establecido con la norma IEC 61400-1, este procedimiento es repetido para las variables de humedad relativa, temperatura, presión barométrica y dirección de viento. Los datos se almacenan en tablas separadas, la primera contiene los valores registrados cada segundo y la segunda los promedios de cada 10 min.

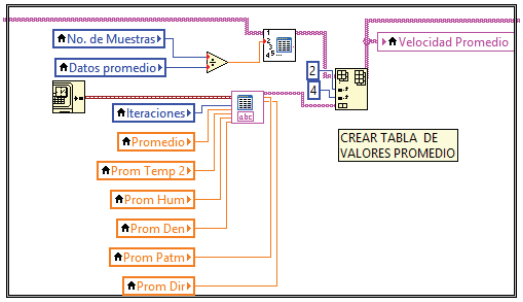


Figura 5. Tabla de valores promedio para cada variable registrada.

C. *Datos en Microsoft Excel*

Adquiridos los datos se genera un reporte en Excel. El sistema está diseñado para seleccionar un archivo existente o crear uno nuevo. En la sección de fin del muestreo y paro del sistema se compara el total de muestras realizadas en cada ciclo con el número total de muestras, en caso de llegar al número total de muestras o si es activado el botón de paro, se inicia la selección de casos para guardar. El primer caso genera un archivo nuevo (Figura 6), por lo que al finalizar se abrirá una ventana emergente de Windows®, se selecciona la ubicación en donde se desea guardar y se nombra el archivo.

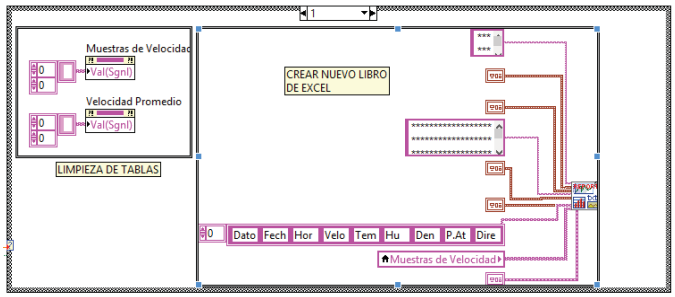


Figura 6. Crear archivo nuevo en Microsoft Excel.

La segunda opción (Figura 7), anexa una hoja en el libro de Excel seleccionado, el archivo se guarda correctamente pero no se abre. En cualquiera de los casos el reporte se genera usando Report Generator de LabVIEW®, en cada sub VI se pueden modificar: Título o encabezado (Formatos, Posición), Descripción (Formato, posición), Tabla Velocidad, Tabla Velocidad Promedio, Posición de las tablas, y Ubicación de archivo a modificar.

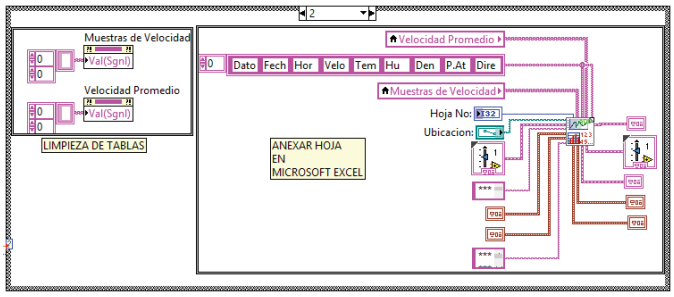


Figura 7. Anexar hoja de cálculo en Microsoft Excel.

IV. INTERFAZ DEL USUARIO

La interfaz gráfica se divide en 4 secciones (figura 8), la primera configura inicialmente el sistema como es la forma de guardar los datos si es anexando una hoja de cálculo en un libro o creando un archivo nuevo, además del inicio de ejecución del sistema. La segunda sección tiene las condiciones ambientales tomadas directamente de los sensores; la presión atmosférica se muestra en Pa, la temperatura en °C, la densidad en kg/m3, humedad relativa en porcentaje, la dirección del viento en grados, y la velocidad en m/s. La tercera sección muestra los indicadores gráficos de datos adquiridos de las seis variables, la última sección muestra las tablas de los datos que se van registrando y que se envían a Microsoft Excel®.

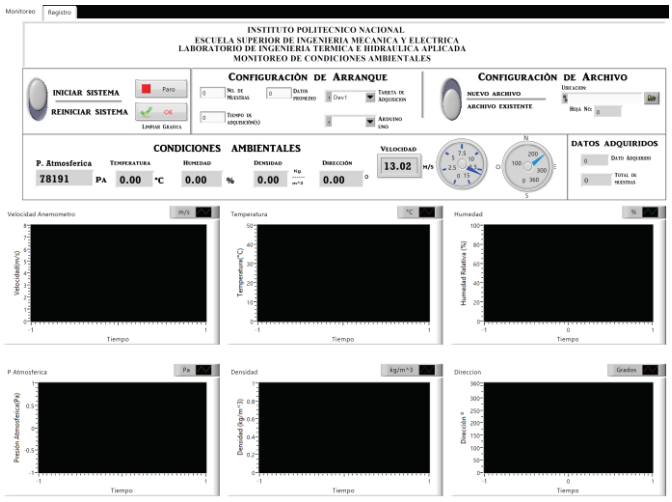


Figura 8. Interfaz de Usuario.

Antes de iniciar con el monitoreo se configuran los siguientes parámetros en la interfaz gráfica del panel frontal:

- Número de muestras, cantidad de datos a adquirir y que están relacionadas con el tiempo total en segundos que el sistema se ejecutará
- Tiempo de adquisición: para cumplir con la norma IEC es de 1 s.
- Datos promedio, se deben promediar los datos cada 10 min según [3]
- Crear archivo/anexar datos a un archivo existente: Se selecciona un archivo con extensión .xlsx para anexar más datos o se crea un archivo nuevo
- Ubicación: Indicar la ubicación del archivo.

- Seleccionar la tarjeta de adquisición de la estación meteorológica así como el puerto COM de la tarjeta de adquisición de la presión barométrica (Figura 9).



Figura 9. Configuración de panel frontal.

V. SITIO DE MEDICIÓN

Desarrollado la interfaz del usuario que cumple con la norma IEC 61400-12-1, se instaló la estación de monitoreo de integrada con los instrumentos descritos en el techo del Laboratorio de Ingeniería Térmica e Hidráulica Aplicada (LABINTHAP®), de las Sección de Estudios de Posgrado e Investigación (SEPI), de la ESIME Zacatenco del IPN, ubicado en los Laboratorios Pesados 3. La estación de monitoreo se encuentra a 3.0 m sobre el techo del Laboratorio y la altura respecto al piso es de 9.0 m. Las coordenadas del lugar de medición se presentan en la Tabla 1 y en la figura 10 muestra el anemómetro instalado.

Tabla 1 Coordenadas geográficas del sitio de medición.

Altitud	2241.15 msnm
Latitud	19° 29' 54.0304" N
Longitud	99° 7' 59.1940" W
Altura respecto al piso	12 m



Figura 1. Estación de monitoreo en el sitio de medición.

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se realizó el monitoreo de condiciones ambientales durante un periodo de 28 h durante el mes de febrero. De los datos de velocidad obtenidos en este periodo de tiempo, el promedio fue de 1.15 m/s. Los datos promedio para las variables monitoreados de temperatura, humedad relativa, presión atmosférica, densidad del aire y dirección viento fueron de 27.12 °C, 31.43 %, 78 190.9 Pa, 0.89 kg/m^3, 198.44° respectivamente.

Los resultados del monitoreo de condiciones se muestran en las figuras 11 y 12. En las gráficas se aprecian las variaciones instantáneas de velocidad, temperatura, humedad, presión barométrica, densidad y dirección, así como los datos promedio cada 10 min, con el propósito de apreciar la relación que guarda cada variable con los valores promedio y tener una mejor apreciación del comportamiento de las variables durante el periodo monitoreado.

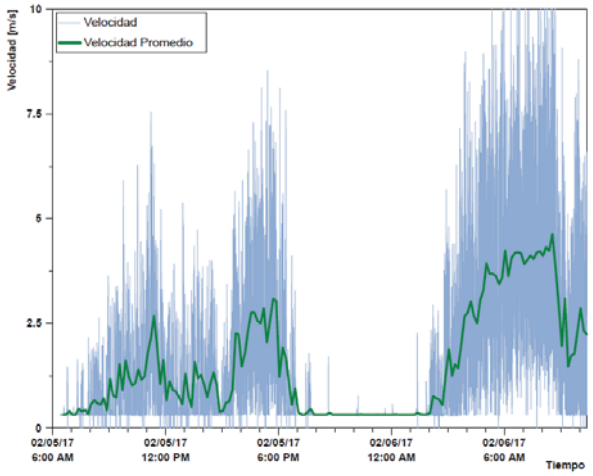


Figura 11. Comportamiento de la velocidad de viento.

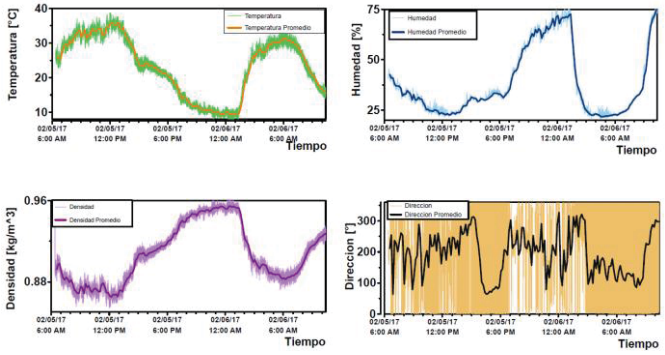


Figura 12. Comportamiento de variables secundarias.

En la tabla 2, se presentan los valores promedio (Prom), máximo (Máx), mínimo (Mín) y desviación estándar (DE) de las variables medidas. Estos valores se muestran para los datos promedio de cada 10 min, que son las características requeridas por la norma IEC [3], cabe mencionar que el valor máximo instantáneo de velocidad de viento del monitoreo por segundo fue de 12.42 m/s. De los datos se observa que la dirección de viento tiene una mayor desviación estándar, seguida de la humedad relativa y la temperatura. La desviación menor de todos los datos la presentó la densidad del aire.

Tabla 2. Valores de distribución de las variables ambientales.

	V [m/s]	T [°C]	HR [%]	ρ [kg/m^3]	P_{Atm} [Pa]	D [°]
Prom.	1.15	27.12	31.43	0.89	78190.9	198.44
Máx.	3.07	35.96	73.82	0.94	78191.3	313.39
Mín.	0.33	12.35	22.64	0.87	78188.9	63.70
DE	0.78	7.35	7.68	0.10	1.33	73.46

VII. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema de monitoreo de condiciones ambientales de acuerdo a la norma IEC 61400-12-1, que consistió de una estación de monitoreo para las variables de velocidad y dirección del viento, presión atmosférica, temperatura, humedad relativa y cálculo de la densidad del aire; además de una interfaz gráfica.

La interfaz gráfica es de fácil manejo para realizar el monitoreo en campo, debido a que se puede tener un ejecutable del instrumento virtual (VI), lo que le da versatilidad al sistema de monitoreo. Actualmente, se siguen realizando muestreos de forma continua cada 72 h aproximadamente, para obtener los datos necesarios para la determinación del potencial eólico.

Del monitoreo de velocidad se tuvo un valor promedio de 1.15 m/s y velocidad mínima de 0.33 m/s de los promedios de cada 10 min, la velocidad instantánea máxima fue 12.42 m/s. La velocidad promedio es baja debido a que en esta estación del año la Ciudad de México las velocidades son bajas.

REFERENCIAS

[1] Comisión Federal de Electricidad Informe Anual 2016.

[2] AMDEE-PWC. “El potencial eólico mexicano: oportunidades y retos en el Nuevo sector energético”, 2015.

[3] IEC 61400-12-1. Wind Turbines- Part 12-1: Power Performance Measurements of Electricity Producing Win Turbines. 2005.

[4] MEASNET. Evaluation of Site-Specific Wind Conditions. Versión 2. April 2016.

Producción de H_2 con un catalizador de Ni-Co/Al_2O_3

Iván F. Martínez, José L.Contreras,Gloria Pérez,Manuel Jurado, Leticia Nuño*
Departamento de Energía, División de Ciencias Básicas e Ingeniería,
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco CDMX, C.P. 02200
*jlcl@correo.azc.uam.mx

Beatriz Zeifert, Tamara Vázquez, José Salmones
ESIQIE- Instituto Politécnico Nacional
UALM-Zacatenco
Ciudad de México, México

Gustavo A. Fuentes
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica CBI
Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa
Ciudad de México, México

Resumen - **Se ha aplicado una codificación en el software Wolfram Mathematica® con el objetivo de simular los fenómenos presentes en un reactor de reformación de bio-etanol hacia la producción de hidrógeno, generando los perfiles de conversión y temperatura a lo largo del lecho catalítico. La resolución de las ecuaciones diferenciales parciales fueron discretizadas mediante una variante de la metodología implícita, llamado método de Crank-Nicholson. Se han obtenido de la literatura una serie de modelos que permiten dimensionar los valores de propiedades requeridas por la simulación, para el caso específico de las propiedades de trasporte que se requieren se encuentra la difusividad efectiva, conductividad térmica efectiva, así como la velocidad de reacción. Para la solución numérica se han introducido condiciones físicamente razonables en el modelo y así establecer condiciones iniciales y de contorno que delimiten el problema. El estudio muestra que el programa implementado permite realizar aplicaciones en el campo de transferencia de materia y calor en un reactor de lecho fijo integral.**

Palabras Clave: **Reformación, Hidrógeno, Crank-Nicholson, Difusividad efectiva, Conductividad térmica efectiva, Velocidad de reacción**

I, INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es un vector energético ideal, ya que puede ser transformado en calor, energía mecánica, o energía eléctrica [1]. La tecnología limpia e innovadora del hidrógeno se obtiene a partir de fuentes renovables como el bioetanol en presencia de catalizadores metálicos [2]. Actualmente hemos desarrollado un catalizador para el proceso de reformación de etanol con vapor de agua (ESR) a base de Ni-Co-Hidrotalcita-WOx que ha demostrado alta selectividad a H_2 utilizando una relación H_2O/etanol = 4, con baja selectividad a CO y que ha demostrado ser estable por tiempos de más de 3 hrs en alta temperatura, 550°C [3].

II. PROCEDIMIENTOS Y MÉTODOS

Este catalizador adquirió forma cilíndrica mediante compactación a 205 kg/cm^2 dando dimensiones de 1/8 de pulgada en diámetro y longitud respectivamente, para ser evaluado posteriormente en un reactor con 13 cm de longitud de lecho empacado, diámetro de 3/4 de pulgada nominal en acero inoxidable 316.

La reacción de reformación de etanol con vapor de agua es endotérmica lo cual la hace sumamente demandante de energía [4], por lo citado anteriormente el calentamiento se efectuó externamente mediante un horno eléctrico para que la reacción se lleve a cabo en lecho fijo. Con el fin de determinar el modelo matemático del perfil de conversión (balance de masa) y de temperatura (balance de energía) a lo largo del reactor empacado se parte de las ecuaciones de conservación aplicadas a un volumen de control como se muestra en la Figura 1

Realizando el balance de materia con respecto al reactivo limitante a través del elemento de control, y de acuerdo al flujo en la dirección axial z, difusión en la dirección radial y pérdidas por reacción se obtiene el modelo bidimensional de balance de masa [5]. Ecuación 1.

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u}\left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial x}{\partial r}\right) - \frac{\rho_B \mathbf{r}_P}{\frac{G}{P.M.} y_{A0}} = 0 \qquad (1)$$

De manera análoga se obtiene la ecuación de balance de energía. Ecuación 2.

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G\, C_p}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{\rho_B\, \Delta H\, \boldsymbol{r}_P}{G\, C_p} = 0 \qquad (2)$$

Donde las propiedades de transporte tal como, la difusividad efectiva fue calculada de acuerdo con el modelo propuesto por Brokaw para mezclas binarias con participación de componentes polares [6]. En el caso de la conductividad térmica efectiva, se emplearon las dos fases que participan dentro del reactor. La primera pertenece a la fase gaseosa alimentada y la segunda en base al lecho catalítico perteneciente a la fase sólida [5,6].

Para la resolución de las ecuaciones diferenciales parciales se utilizó el método de diferencias finitas. Dentro de este último se encuentran métodos tanto explícitos como implícitos, donde el problema se abordó mediante el método de Crank-Nicholson como una variante de la metodología implícita [7]. Lo anterior aumento certeza y precisión en los cálculos, ya que requiere una cantidad superior de nodos con respecto al explícito es decir un mallado más complejo. Finalmente la serie de ecuaciones que se generan deben ser resueltas simultáneamente para cada nodo [8]. La interpretación física del reactor brindo las condiciones de frontera y valores iniciales.

Dentro de las consideraciones realizadas consistió en simular el reactor de manera simétrica dando paso a una terna de condiciones de contorno, o tres zonas geográficas en el reactor: centro del reactor, pared del reactor y puntos intermedios entre estas dos fronteras [9].

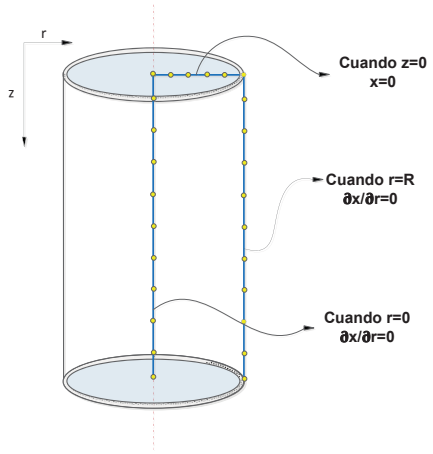


Figura 1.- Condiciones frontera, balance de Materia

Parte fundamental en la simulación son las condiciones de operación, valores termodinámicos de la reacción y expresión cinética [10], dimensiones efectivas del reactor (diámetro interno), propiedades físicas del catalizador, así como la distribución y cantidad de incrementos del eje radial y axial. En la Tabla 1 se pueden observar las condiciones de operación empleadas en la simulación.

Tabla 1. Condiciones de operación empleadas en el reactor de reformación de Etanol a presión de 1 atm y temperatura de 500°C en la alimentación

Condiciones de operación	Valor
Velocidad superficial (G)	100
Gasto volumétrico (V_o)	1
Temperatura de alimentación	500
Temperatura de Pared	510
Difusividad Efectiva (D_E)	$5.08x10^{-7}$
Conductividad Térmica Efectiva (K_E)	0.955765
Densidad del lecho catalítico (ρ_B)	580
Velocidad lineal de alimentación (u)	0.1
Numero de puntos en el eje radial	18
Numero de puntos en el eje axial	100
Composición inicial del reactivo limitante	0.2

El método de preparación de los catalizadores fue por coprecipitación de los precursores $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, Tungstato de amonio, para la hidrotalcita (HT) se precipito a partir de $Mg(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$ en solución acuosa. El precipitado se dejo en reposo para que cristalizara. La suspension se dejó a 70°C a un pH de 11 con agitación por 18 h, y el sólido se lavó varias veces con agua desmineralizada y luego se secó 110°C durante 18 h , finalmente se calcinó a 450°C por 5 h. El catalizador se mezcló con boehmita al 10% como aglomerante y nuevamente se secó a 110°C por 12 h para formar cilindros de 1/8 x 1/8 de pulgada usando un molde de acero inoxidable y presionando el material para compactara hasta 250 lb / in^2.
La evaluación del catalizador bimetálico se llevó a cabo bajo un flujo de 1 ml/s en una instalación de microrreacción con dos saturadores de agua y de etanol manejando la relación molar de 4 moles de agua por una de etanol. Las temperaturas que se manejaron durante la reacción fueron: 450, 480, 510 y 540°C.

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Podemos señalar la caída de la temperatura que se tiene una vez que se supera la alimentación hacia la dirección axial (Figura 2), ésta se restablece a medida que se llega a la salida del lecho catalítico tanto en la pared como en el centro del reactor. Realizando un análisis de manera análoga se observa que la

caída de temperatura en el eje radial es de la pared del reactor hacia el centro del mismo.
El cálculo del perfil de temperatura en el centro del reactor se muestra en la Figura 3. Por otro lado podemos observar en la Figura 4 , que la temperatura en la pared del reactor es creciente desde la alimentación hasta la salida del lecho catalítico.
Posterior a la integración de los valores de la temperatura en dirección radial se obtiene el perfil de temperatura promedio (Figura 5).

Por su parte en primera instancia se podría observar (Figura 6) que la conversión no presenta variaciones de gran magnitud en forma radial, pero analizando las Figura 7 y 8 se observa que la conversión se ve favorecida a medida que se llega a la pared del reactor donde se encuentra la adición de energía a la reacción endotérmica. En términos de la conversión promedio se puede observar en la Figura 9 que ésta se mantiene creciente a lo largo de lecho catalítico. Sin embargo dichas variaciones radiales de conversión son menores a la entrada del reactor siendo del orden de milésimas, a diferencia que en la parte final del lecho catalítico los incrementos son afectadas en décimas en el porcentaje de conversión.

Se determinó la cantidad de incrementos radiales, debido a que la conversión cercana a la pared del reactor con 18 nodos esta se mantiene constante a pesar de aumentar el número de estos. En cuanto al número de nodos en la parte axial se realizaron simulaciones desde un rango de 10 hasta 100 nodos, observando disminución en las ondulaciones de la temperatura cercanas a la pared con 100 incrementos axiales.

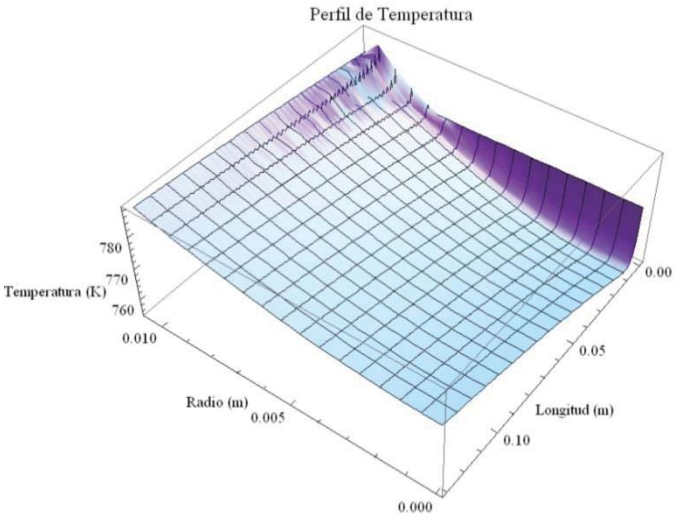


Figura 2. Comportamiento de la temperatura de acuerdo a la posición radial y axial en el reactor de lecho empacado

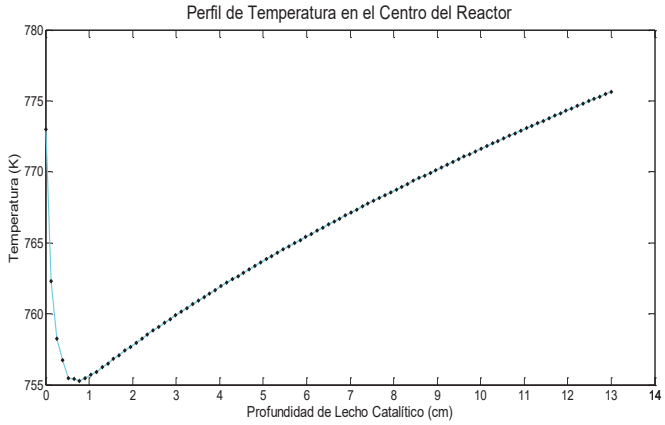


Figura 3. Temperatura en el centro del reactor.

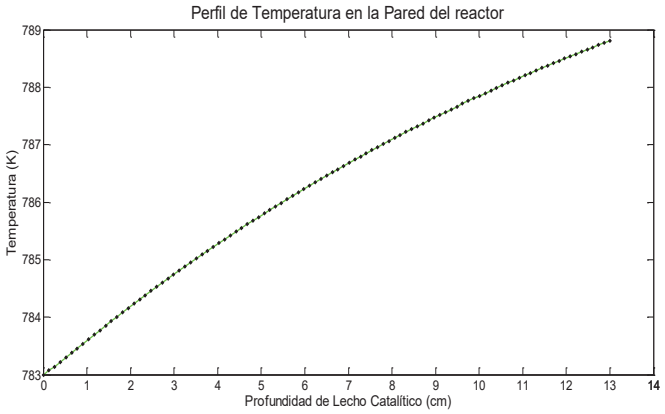


Figura 4 . Temperatura en la pared del reactor

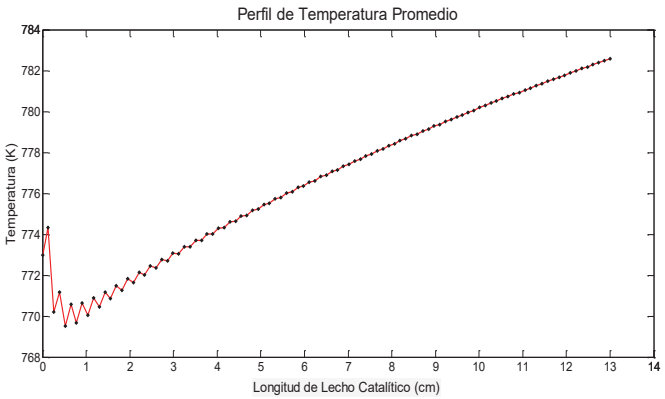


Figura 5. Temperatura promedio a lo largo del reactor de lecho empacado

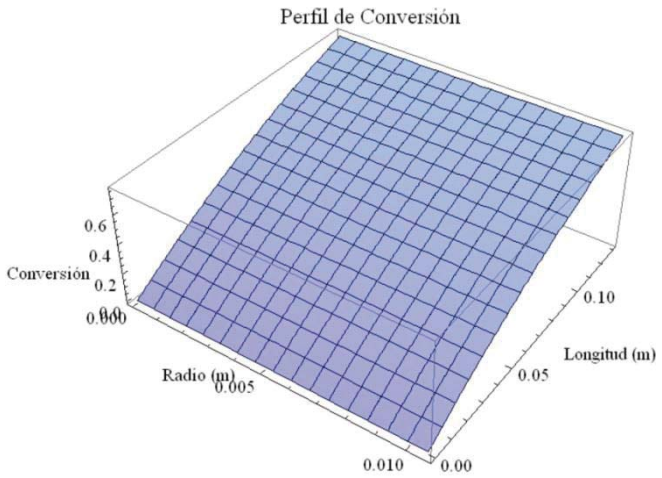


Figura 6. Comportamiento de la conversión de acuerdo al posicionamiento radial y axial en el reactor de lecho empacado

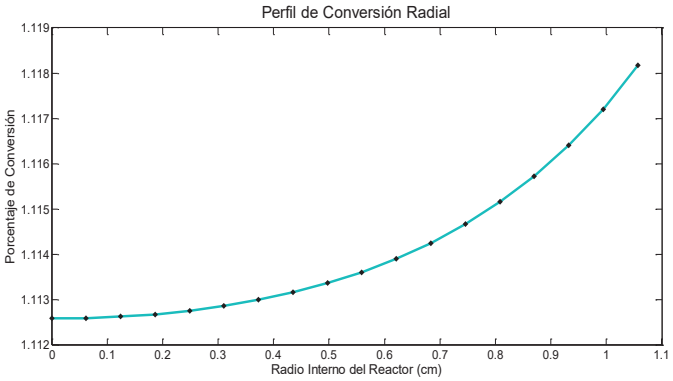


Figura 7 . Conversión en los primeros 0.13 cm del reactor con respecto a la posición radial

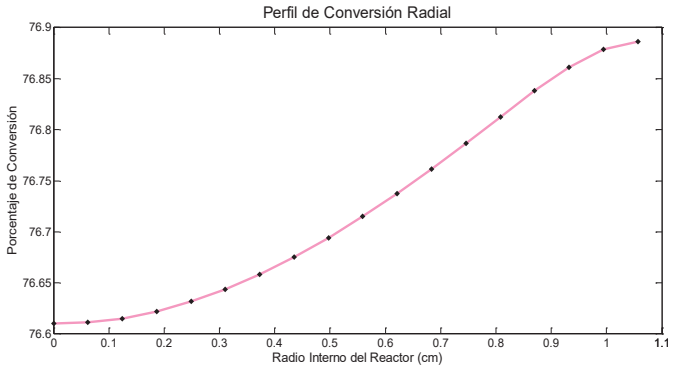


Figura 8 . Conversión a la salida del reactor con respecto a la posición radial

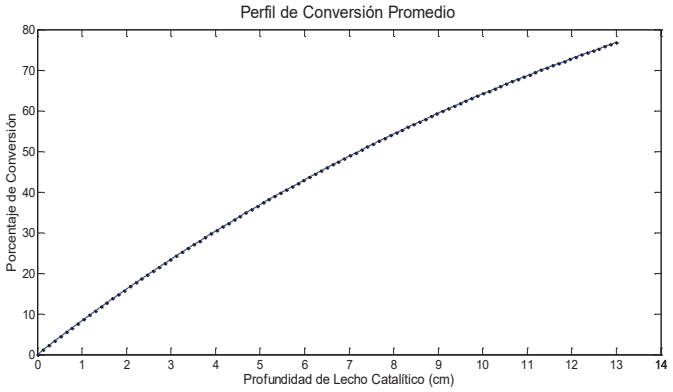


Figura 9 . Conversión promedio a lo largo del reactor de lecho empacado.

Los resultados de caracterización de los catalizadores se muestran en la Tabla 2. Se observa el área del catalizador bimetálcio de cerca de 200 m2/g y la composición obtenida por Difracción de rayos-X.

Tabla 2. Caracteristicas de tres catalizadores conteniendo Ni, Co y el bimetálico de NiCo.

Propiedad	Cat. Ni-HT	Cat. Co-HT	Cat.NiCo-HT
Ni (%)	10	0	10
Co (%)	0	18	4.5
Ni+Co (%)	--	--	10-4.5
WOx (%)	0.5	0.5	0.5
Rel. Atómica	----	---	2.23
Fase Cristalina	HT	HT	HT
Composición	[P],[B] [S-Mg]	[P],[S-Mg],[S-Co],	[P],[B] [S-Mg],[S-Co]
Area BET (m^2/g)	152.1	220.4	199.9
Diam.Poro (Å)	108	64	85

[P] = Periclasa MgO
[B] = Bunsenita NiO
[S-Mg] = Espinela de Magnesio
[S-Co] = Espinela de Cobalto

Por otra parte se observó en la Figura 10 la comparación de los valores de conversión calculados por el modelo (línea) contra los valores experimentales evaluados a una temperatura de 510°C.
Por su parte en la Figura 11 se observan los perfiles de temperatura de la misma corrida a 510°C (temperatura de alimentación). Se observa la cercanía de los cálculos del modelo con respecto a los valores experimentales.

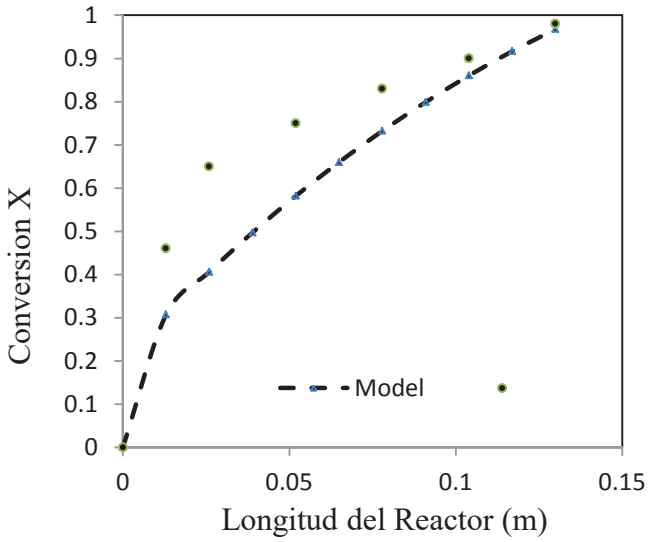


Figura 10. Comparación de la conversión experimental con la calculada para el reactor de lecho fijo cuando la temperatura de entrada al reactor fue de 510°C.

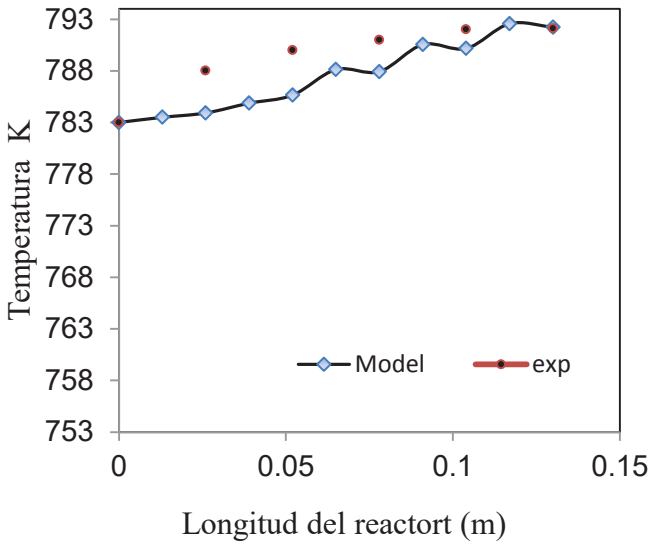


Figura 11. Comparación de la Temperatura experimental con la calculada para el reactor de lecho fijo cuando la temperatura de entrada fue de 510°C.

IV: CONCLUSIONES

El estudio muestra que la codificación implementada en el programa Mathematica® es una buena herramienta para la simulación y estimación de los perfiles de temperatura y conversión a lo largo de un reactor de lecho empacado. Por otra parte, la codificación permite obtener resultados que se pueden extrapolar y comparar con el proceso de reformación de etanol a escala laboratorio, de acuerdo a las variables del proceso. Se encontró que existe una mayor oscilación de los resultados de acuerdo a la longitud del reactor, a diferencia que de forma radial, lo anterior debido a que los efectos de dispersión radial en un reactor de estas dimensiones son menores. El presente trabajo permite que a partir de la serie de simulaciones se abre un nuevo planteamiento hacia futuras mejoras, siendo ésta la generación de una resolución matemática que sea capaz de ajustar el incremento (paso variable) en cualquiera de los ejes participantes con el fin de generar resultados más detallados.

V. REFERENCIAS

[1] M. N. Barroso, Manuel F. Gomez, Luis Arrúa, M. Cristina Abello, "Hydrogen production by etanol Reforming over NiZnAl catalysts" Appl. Catal. A: General 304, 116-123, 2006.

[2] J. L. Contreras, M. A. Ortiz, G. A. Fuentes, M. Ortega, "Catalysts for H_2 production using the ethanol steam reforming (A review)", Int. Journal of Hydrogen Energy, 39,1835-1853,2014.

[3] A. Figueroa A., "Síntesis de catalizadores Ni-Co/Hidrotalcitas para la producción de hidrógeno a partir de bio-etanol", Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana, México, 2014.

[4] Alessia Santucci, Maria A., Fabio B., Luigi M., Martina R., Silvano T., "Oxidative steam reforming over a Pt/Al2O3 catalyst in a Pd-based membrane reactor", Int. Journal of Hydrogen Energy, 36,1503-1511,2011.

[5]J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", Mc Graw-Hill, México,1991.

[6] Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O´Connell, "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw-Hill, Mexico,2001.

[7] John H. Mathews, Kurtis D. Fink, "Numerical Methods using MATLAB", Prentice Hall, Mexico,2002.

[8] V. G. Jensen, G. V. Jeffreys, "Mathematical Methods in Chemical Engineering", Mc Graw-Hill, Mexico,2001.

[9] Stanley M. Walas, "Modelling with Differential Equations in Chemical Engineering (Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering)", Prentice Hall, Mexico, 2002.

[10] Abayomi A., Ahmed A., Raphael I., Ajay D., "Kinetic modelling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al2O3 catalyst in a

packed bed tubular reactor", Int. Journal of Hydrogen Energy, 31,1707-1715,2006.

NOMENCLATURA

D_e	Difusividad efectiva, $\frac{m^2}{s}$
u	Velocidad lineal de alimentación, $\frac{m}{s}$
ρ_B	Densidad del lecho catalítico, $\frac{Kg}{m^3}$
r_p	Velocidad de reacción, $\frac{Kmol}{h \cdot Kg\ cat.}$
G	Velocidad superficial, $\frac{Kg}{h \cdot m^2}$
P.M.	Peso molecular promedio de la mezcla alimentada, $\frac{Kg}{Kmol}$
y_{Ao}	Fracción porcentual de reactivo limitante en la alimentación, Adimensional
K_e	Conductividad térmica efectiva, $\frac{W}{m \cdot K}$
K_m	Conductividad térmica de acero inoxidable 316, $\frac{W}{m \cdot K}$
C_p	Capacidad calorífica de la mezcla alimentada, $\frac{KJ}{Kg \cdot K}$
ΔH	Entalpia de reacción, $\frac{KJ}{Kmol}$
m	Número de puntos en el eje radial, donde este comienza desde 0 y debe ser valor entero.
n	Número de puntos en el eje axial, donde este comienza desde 0 y debe ser valor entero.
Δz	Valor del incremento en el eje axial,
Δr	Valor del incremento en el eje radial,
r_{ext}	Radio externo del reactor, m
r_{int}	Radio interno del reactor, m
V_o	Gasto volumétrico de alimentación $\frac{ml}{s}$

Unstructured kinetic modeling for Butanol and Ethanol batch production by Clostridium acetobutylicum ATCC 824 using modified posgate C medium

Jesús Soto-Bartolo, Juan Carlos Figueroa Estrada, Ricardo Aguilar López
Biotechnology and Bioengineering Department
CINVESTAV-IPN
Mexico City, Mexico

María Isabel Neria-González
Chemistry and Biochemistry Engineering Division
TESE
Ecatepec de Morelos, Mexico
ibineria@hotnail.com

***Abstract*— In this work is proposed unstructured kinetic models of a batch fermentation process that takes into account the consumption of dextrose as substrate, the production of biomass, butyric acid, butanol and ethanol as variables into a batch fermentation from by *Clostridium* acetobutylicum ATCC 824 using a modificated Posgate C medium.**

Different models are tested with experimental data and are fitted for each variable resulting a coefficient relation value for butanol and ethanol production is 0.9437 and 0.948 respectively.

Keywords*— *Clostridium acetobutylicum, alcohols, unstructured model.

I.- INTRODUCTION

The growing demand for renewable transportation fuels to mitigate greenhouse gas emissions is being enabled by both the development of new technologies and the improvement of once commercially established processes [1]. For this reason, fermentation processes have seen renewed attention for the production of butanol and ethanol, which have wide applications in the energy and chemical industries.

Currently, the main culture media for a solvents production by *Clostridium* use different carbon raw sources with a high sugar concentration and a chemical or enzymatic pre-treatment to seize the major part of those sources [2]. This approach do not consider the cost and process matters, neither the nocuous effects for the microorganisms that come with this kind of raw material, not considering the impact of each one of the component concentrations of the medium on solvent production, where only sugar is consider the most important compound for improving the production.

Clostridium acetobutylicum ATCC 824 cell growth is dependent on the presence and concentration of Mg, Fe, and K in the medium. Mg and Mn had deleterious effects when in excess; ammonium acetate in excess caused acid fermentation, etc. [3]. Accordingly, synthetic or, at least, semisynthetic media, whose are composed of a set of defined nutrients with proportions constants allowing to reproduce the same medium from any other batch with accuracy, have the major capacity of responding to the specific needs of particular microbial groups and, hence, of improving the yields of the process by the modification of these media.

However, even though the literature reports each year an increasing number of synthetic media recommended to cultivate all kinds of microorganisms [4], the main approaches for solving the solvent production challenges remain genetic, metabolic and protein engineering. These tools, in spite of had demonstrated their potential to selectively improve butanol production in solventogenic microorganisms, make the processes remain economically viable for the specialty chemical market alone [5].

In this sense, and as different support tool couple with the employing of semisynthetic media, mathematical models are becoming more relevant in biological process and microbial growth, so models that predicts the behaviour of this process are a useful tool for the detailed study and optimization of these kind of processes. Among these models, we meet with the denominated “unstructured", useful and tremendously descriptive models in the experimental reality that do not consider the multicomponent nature of the cell and only take into account the cell population as a uniform entity [6]. These implements offer, in addition to understand in a better way the modelled process based on experimental data, the opportunity for beginning simulation studies where the process and physics limitations are not a matter for the analysis, perdition and improvement of the studied process.

Thus, the objective of this project are to generate unstructured models for describing the production of solvents by *C. acetobutylicum* using Posgate C medium, so it is a

potential and useful option for achieving the desired yields and the commercial viability trying by modification of the growth culture to improve the yields of butanol and ethanol, as well as establishing conditions conducive to incursion in coculture systems between microorganisms of the genus *Clostridium* and anaerobes producing potentially assimilable metabolites.

II.- METODOLOGY

A. *Microorganism*

For this job, the *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 bacteria was obtained from the bank´s collection of Centro de Investigation y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN)|. The strain was stored at 35°C in Thioglycolate medium [7].

B. *Fermentation and culture conditions*

The production of solvents was carried out in a batch process. The inoculum was cultured for 24 h at 35°C in thioglycolate medium. The fermentation was performed in 100 mL sealed vials, containing 45 mL of modificated Posgate C medium [8] at pH 6. Modificated Posgate C medium contains 1,25 g/L KH_2PO_4, 0,75 g/L K_2HPO_4, 4,5 g/L Na_2SO_4, 0,5 g/L Cysteine•HCl•H_2O, 3 g/L NH_4Cl, 2 g/L yeast extract, 0,04 g/L $CaCl_2$•$2H_2O$, 0,5 g/L $MgSO_4$•$7H_2O$, 0,1 g/L $MnSO_4$•H_2O, 30 g/L NaCl and 10 g/L $C_6H_{12}O_6$. It was realized in triplicated under anaerobic conditions at 35°C during 108 h. Sampling was performed every 6 h by triplicate.

C. *Analytical Methods*

Biomass concentration was obtained by dry weight measurement. A 5 ml sample of the fermented must was centrifuged for 5 min at 5000 rpm and put in a plastic vessel. It was dried for 3 h at 105°C. The plastic vessel was removed from the oven and placed in a desiccator until a constant weight was attained. The supernatant was used to determine the sugar concentration by Dubois method [9] and, butyric acid, ethanol and butanol concentrations by chromatographic measurement in Perkin Elmer Autosystem gas chromatograph and Varian PRO liquid chromatograph.

D. *Kinetic modelling*

To describe the kinetics of process are considered unstructured models (1-5) that describe the dynamics of biomass, dextrose, ethanol, butanol and butyric acid respectively in a reactor operating into a batch regime. The parametric identification obtained for this model is presented in Table I. The meaning of each symbol and variable is described in the Nomenclature section.

$$\frac{dx}{dt}=\left(\left(\mu_{max}\frac{(D^n)}{(K_d+D^n)}\right)\left(1-\left(\frac{A_b}{K_{ab}}\right)^m\right)(X)\right)-(\mu_d x) \quad (1)$$

$$\frac{dD}{dt}=\left(\mu_{max}\left(1-\left(\frac{K_{id}}{D}\right)\right)^q\right)(X*Y_{dx}) \quad (2)$$

$$\frac{dE}{dt}=\left(\frac{1}{(1+e^{(-(A_b-A_{bc}))})}\right)\left(\mu_{max}\left(\frac{(D^n)}{(K_d+D^n)}\right)\left(1-\left(\frac{A_b}{K_{ab}}\right)^m\right)\right)(X*Y_{ex}) \quad (3)$$

$$\frac{dB}{dt}=\left(\frac{1}{(1+e^{(-(A_b-A_{bc}))})}\right)\left(\mu_{max}\left(\frac{(D^n)}{(K_d+D^n)}\right)\left(1-\left(\frac{A_b}{K_{ab}}\right)^m\right)\right)(X*Y_{bx}) \quad (4)$$

$$\frac{dA_b}{dt}=\left(\mu_{max\,ab}\left(\frac{D^n}{K_d+D^n}\right)(X*Y_{abx})\right)-\left(\mu_{max\,ab}\left(\frac{A_b^p}{K_{ab}+A_b^p}\right)(X*Y_{abx})\right) \quad (5)$$

E. *Kinetic parameters stimation*

Kinetics parameters and yields was estimated by multivariable no linear regression of the system variables, by simple least-squares method using ModelMaker® version 4.0 software.

F. *Models validation*

All the model simulations were made *in silico* with Intel® Pentium© N3540 processor and 4 GB of RAM into the MATLAB® 2013b software. The experimental data for the biomass, ethanol, butanol and butyric acid was used to validate the model with the simulated data. A linear regression between the experimental data and the predicted data were obtained for all the assays. The global correlation coefficient was calculated according Tejeda´s procedure [10].

III.- RESULTS AND DISCUSSION

Table I shows the reported results of the parametric identification of the chosen model versus experimental data.

TABLE I. PARAMETRIC IDENTIFICATION OF THE CHOSEN KINETIC MODEL.

Parameter	Value	Units	Parameter	Value	Units
μ_{max}	0.075	1/h	m	0.9827	-
μ_d	0.0085	1/h	n	1	-
μ_{maxab}	0.065	1/h	p	0.995	-
μ_{maxabf}	0.119	1/h	q	0.995	-
K_{ab}	510.875	mg/L	Y_{abx}	0.489	mg/L
K_d	65	mg/L	Y_{ex}	0.015	mg/L
K_{id}	687.123	mg/L	Y_{bx}	0.03	mg/L
A_{bc}	120	mg/L	Y_{dx}	2.579	mg/L

The simulations for determining the dynamics of the system under conditions of batch fermentation considered an initial inoculum X_0 = 80 mg/L, a dextrose initial concentration D_0 =

9281,81 mg/L and a butyric acid initial concentration A_b = 0 mg/L, (Fig. 1). The system reaches steady state after 78 h of fermentation and the concentrations of the compounds of interest at that point are E = 15,45 mg/L, B = 28,9 mg/L, (Fig. 2) .

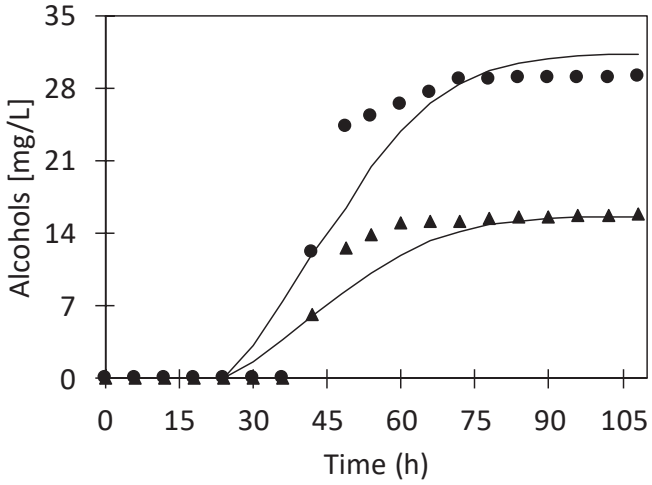


Fig. 1. Etanol and butanol dynamics using kinetics models and comparing with experimental data. The symbol (●) for butanol concentrations, (▲) for ethanol concentrations and (—) for simulated data.

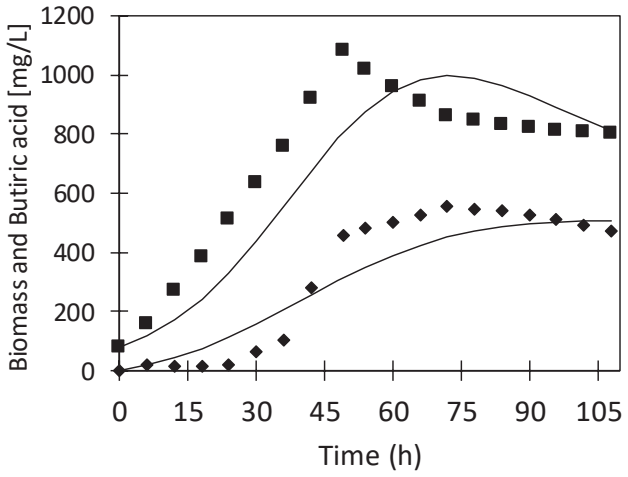


Fig. 2. Biomass and butyric acid dynamics using kinetics models and comparing with experimental data. The symbol (■) for biomass concentrations, (♦) for butyric acid concentrations and (—) for simulated data

Mathematical models to describe the dynamics of ethanol and butanol is evaluated by means of a linear regression between the experimental data and the predicted data for the biomass, substrate, and product. The global correlation coefficient is 0.8947. The correlation coefficient (R^2) of each model are shown in table II.

TABLE II. LINEAR CORRELATIONS FOR KINETIC MODEL.

Mathematical model	R^2
Biomass (1)	0.8177
Dextrose (2)	0.7269
Ethanol (3)	0.9480
Butanol (4)	0.9467
Butyric acid (5)	0.9125

IV.- CONCLUSIONS

The proposed unstructured mathematical models predicted satisfactorily the ethanol, butanol and butyric acid dynamics with initial dextrose concentration of 9281,81 mg/L. Although satisfactory ethanol, butanol and butyric acid results, the biomass and dextrose concentrations could not be predicted accurately. This situation can be justified due that the parameter varies hugely, and its determination results difficult. Nevertheless, this model could be a first approach on ethanol and butanol production modelling using a modificated Posgate C medium for evaluating for later studios and possible applications. Additional experimental work on bioreactor, a parametric sensitivity analysis, parameter estimation techniques, and variant yield parameters must be considered to improve the performance of the mathematical model shown here.

ACKNOWLEDGEMENT

All of us who are part of this work are grateful with CONACyT for the financial support via a postgraduate scholarship with CINVESTAV-IPN and TESE for supplying the research facilities to develop this work.

NOMENCLATURE

Symbol	*Meaning*	*Units*
A_b	Butyric acid concentration within the reactor	mg/L
A_{bc}	Butyric acid constant	mg/L
B	Butanol concentration	mg/L
D	Dextrose concentration	mg/L
E	Ethanol concentration	mg/L
e	Euler number	mg/L
K_{ab}	Butyric acid inhibition constant	mg/L
K_d	Dextrose affinity constant	mg/L
K_{id}	Dextrose inhibition constant	mg/L
m	Exponent	------
n	Exponent	------
p	Exponent	------
q	Exponent	------
Y_{abx}	Butyric acid production yield per biomass unit	mg/mg
Y_{bx}	Butanol production yield per biomass	mg/mg

	unit	
Y_{dx}	Specific consume of dextrose per biomass unit	mg/mg
Y_{ex}	Ethanol production yield per biomass unit	mg/mg
μ_d	Dextrose specific consumption rate	1/h
μ_{max}	Bacterial specific growth rate	1/h
μ_{maxab}	Butyric acid specific production rate	1/h
μ_{maxabf}	Butyric acid specific consumption rate	1/h

REFERENCES

[1] Saval, S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Pasado, presente y futuro. BioTecnología, 16(2), 14-46.

[2] Qureshi, N., Ezeji, T. C., Ebener, J., Dien, B. S., Cotta, M. A., & Blaschek, H. P. (2008). Butanol production by Clostridium beijerinckii. Part I: use of acid and enzyme hydrolyzed corn fiber. Bioresource technology, 99(13), 5915-5922.

[3] Monot, F., Martin, J. R., Petitdemange, H., & Gay, R. (1982). Acetone and butanol production by Clostridium acetobutylicum in a synthetic medium. Applied and Environmental Microbiology, 44(6), 1318-1324.

[4] Formanek, J., Mackie, R., & Blaschek, H. P. (1997). Enhanced Butanol Production by Clostridium beijerinckii BA101 Grown in Semidefined P2 Medium Containing 6 Percent Maltodextrin or Glucose. Applied and Environmental Microbiology, 63(6), 2306-2310.

[5] Saval, S. (2012). Aprovechamiento de residuos agroindustriales: Pasado, presente y futuro. BioTecnología, 16(2), 14-46.

[6] Bankar, S. B., Survase, S. A., Ojamo, H., & Granström, T. (2013). Biobutanol: the outlook of an academic and industrialist. RSC Advances, 3(47), 24734-24757.

[7] Ogino, H., Miura, T., Ishimi, K., Seki, M., & Yoshida, H. (2005). Hydrogen production from glucose by anaerobes. Biotechnology progress, 21(6), 1786-1788.

[8] Postgate, J. R. (1963). Versatile medium for the enumeration of sulfate-reducing bacteria. Applied microbiology, 11(3), 265-267.

[9] DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. T., & Smith, F. (1956). Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical chemistry, 28(3), 350-356.-

[10] Pérez-Tejada, H. E., Berzosa Martínez, R., & Galetto, G. (2010). Estadística para las Ciencias Sociales, del Comportamiento y de la Salud.

Reciclaje de aceite vegetal usado para la producción de biodiésel en el Estado de Zacatecas

Alejandra Ortega Félix[1], *Miguel Mauricio Aguilera Flores*[1], *Hans Christian Correa Aguado*[1], *Verónica Ávila Vázquez*[1].

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingenierías campus Zacatecas
Instituto Politécnico Nacional
Zacatecas, México
vav_taba@hotmail.com

***Resumen*— El Aceite Vegetal Usado (AVU) es un residuo susceptible a ser valorizado mediante su reciclaje para la producción de biodiésel, siendo éste último un biocombustible que sustituye total o parcialmente al diésel convencional en motores de combustión interna.**

En la presente investigación se realizó un diagnóstico de la cantidad de materia prima de AVU que se puede disponer en los municipios de Zacatecas y Guadalupe (zona metropolitana) en el estado de Zacatecas para estimar la capacidad que se tiene para la producción de biodiésel. El trabajo experimental consistió en 4 lotes de residuos de AVU (2 de aceite de fritura, 1 de aceite de panadería y 1 de grasa de pollo), dentro de un prototipo de reactor con capacidad de 10 L, para llevar a cabo la transesterificación del aceite. A cada lote se le dio el tratamiento siguiente: filtración (pretratamiento), transesterificación con catálisis homogénea, extracción, purificación y secado del biodiésel; para posteriormente determinar el rendimiento obtenido en la reacción de transesterificación, así como evaluar la calidad del biocombustible con base en los parámetros establecidos en los estándares internacionales de calidad: ASTM D6751 de Estados Unidos de América y EN 14214 de la Unión Europea.

Los resultados permitieron identificar 97 establecimientos pertenecientes al sector de alimentos, de los cuales se podría disponer aproximadamente de 3,300 L mensuales de AVU, y ser tratados en una planta semi-industrial para la producción de biodiésel. Los rendimientos obtenidos del proceso de transesterificación fueron de: 92.72, 92.20, 84.20 y 80 % para los Lotes 1, 2, 3 y 4 respectivamente; así como la mayoría de los parámetros evaluados cumplen con los estándares internacionales de calidad para la utilización del biocombustible.

Keywords—biocombustible; estándares internacionales de calidad; transesterificación.

I. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles son una alternativa para satisfacer la demanda energética y mitigar los problemas ambientales asociados a la emisión de gases de efecto invernadero por la quema de combustibles fósiles, uno de estos combustibles alternos es el biodiésel, el cual está compuesto principalmente por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables tales como aceites vegetales puros y usados o grasas de animales, y que se emplean como sustituto del diésel en motores de combustión interna. [1]

El proceso global en el que se lleva a cabo la producción de biodiésel consta de tres etapas, que son: obtención y acondicionamiento de materia prima (filtración, calentamiento, esterificación para el caso de grasas animales), reacción de transesterificación y purificación del producto. [2]

La transtesterificación consiste en una reacción de un triglicérido con un alcohol en una relación molar 3:1, mediante el uso de un catalizador, para obtener como producto biodiésel y como subproducto glicerina. [2]

Los catalizadores de tipo homogéneo son los más utilizados a nivel industrial, tales como: el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH); así como el alcohol que mayormente se usa en la reacción de transesterificación es el metanol, ya que el uso de ambas sustancias químicas se debe al bajo costo y facilidad de manipulación. [3]

Existen diversos tipos de materias primas utilizadas para la obtención de biodiésel, en las que destacan: aceites provenientes de semillas oleaginosas, aceites vegetales usados, y grasas animales, entre otros. La composición de los ácidos grasos dentro del aceite a utilizar influye directamente en las características y calidad del biodiésel así como en los rendimientos obtenidos del proceso de tranesterificación, al igual que las condiciones en las que se lleva acabo la síntesis, el pH, el alcohol y catalizador utilizado [4]. Las propiedades que se ven afectadas son la estabilidad oxidativa (índice de yodo), punto de nube, punto de fluidez, número de cetano, viscosidad y calor de combustión [5]. Otro factor que influye en las características del biodiésel y en los rendimientos obtenidos, es la procedencia de la muestra, ya que cuando se trabaja con aceites usados, al ser sometidos a altas temperaturas tienen un alto contenido de ácidos insaturados provocando reacciones de polimerización e hidrólisis dentro de la transesterificación [6]; así como las grasas de animales que presentan una mayor viscosidad, debido a su alto contenido de ácidos grasos saturados y humedad, provocando problemas en la tranesterificación como formación de jabones y combustión incompleta [7].

Existen estándares internacionales de calidad que establecen los parámetros fisicoquímicos que determinan la

calidad del biodiésel. Estos parámetros son: Punto de nube, viscosidad cinemática, corrosión en lámina de cobre, número de centano, índice de acidez, estabilidad de oxidación, densidad, entre los más importantes.

El biodiésel obtenido a partir de AVU puede ser factible debido a que el sector de producción de alimentos y el de alojamiento temporal son un proveedor de estos residuos que, en la mayoría de los casos, no suelen ser valorizados y se disponen de manera inadecuada como en residuos sólidos municipales, drenaje y suelo causando problemas de contaminación o daños al ambiente, así como problemas en sistemas de drenaje, alcantarillado y el tratamiento de aguas residuales [8].

La producción de biodiésel a partir de cultivos oleaginosos puede representar varios problemas tanto de forma ambiental como social, ya que competiría con cultivos que son destinados para la alimentación, al igual que habría un cambio de uso de suelo de forestal a uno agropecuario, causando una problemática ambiental, por lo que en este sentido el reciclaje de AVU podría presentar mayores ventajas.

Las ventajas que presenta el reciclaje de AVU para la producción de biodiésel no genera competencia de recursos, da un tratamiento a este tipo de residuos que se disponen de manera inadecuada y son la materia prima más atractiva para la producción de biodiésel debido a su bajo costo, ya que en muchos de los casos éstos son gratuitos o el costo que implica la obtención de la materia prima se reduce en un 60 % en comparación con el aceite vegetal virgen. La generación de estos residuos se localiza en las casas habitación en menor proporción, mientras que en hoteles, restaurantes de comida rápida y establecimientos son generadores de este aceite en mayores proporciones [8].

La producción de biodiesel a partir de residuos de AVU presenta un gran potencial en los municipios de Guadalupe y Zacatecas, debido a que dentro de estos municipios la economía está basada en un 47 % en las actividades terciarias, en las que destacan el sector restaurantero y el sector hotelero, teniendo como generación residuos de AVU, por lo tanto, estos municipios pueden presentar un gran potencial en la producción de biodiésel a partir del reciclaje de AVU.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A. *Diagnóstico de la generación de aceite vegetal usado en el Estado de Zacatecas.*

La realización del diagnóstico se hizo mediante entrevistas a cada uno de los establecimientos del sector de producción de alimentos y el de alojamiento temporal de la zona metropolitana del estado de Zacatecas con la aplicación de una encuesta, tomando en cuenta los siguientes datos de interés: nombre del establecimiento, cantidad y frecuencia de generación de los residuos de aceite vegetal, disposición de los residuos de aceite vegetal, precio de venta por litro de los residuos de aceite vegetal y si se desea donar el aceite.

B. *Producción de biodiésel*

Para la obtención de biodiésel se utilizaron 4 lotes de residuos de AVU, los cuales consistieron en: aceite de fritura (2), aceite de panadería (1) y grasa de pollo (1). Se realizó un pretratamiento que consistió en la filtración de cada uno de los 4 lotes para eliminar residuos sólidos, posteriormente se llevó a cabo la reacción de transesterificación en un prototipo de 10 L para cada lote, se utilizó metanol en relación molar 1:3 y como catalizador hidróxido de sodio (NaOH), en un tiempo de 2 horas a una temperatura de reacción de 65ºC y una agitación de 720 rpm. Al finalizar la reacción se dejó en reposo por 24 horas para lograr la separación del biodiésel de la glicerina [9].

El biodiésel fue purificado al ser calentado a una temperatura de 65-70ºC por un lapso de 40 minutos para eliminar residuos de metanol, posteriormente se realizaron lavados con agua acidificada con ácido sulfúrico (H_2SO_4) para neutralizar el pH del biodiésel y eliminar residuos de NaOH. Finalmente se llevó a cabo la etapa de secado, donde se calentó el biodiésel a temperaturas de 95-100º C por 120 min para eliminar humedad [10].

C. *Caracterización fisicoquímica del biodiésel*

a) *Densidad*

La densidad se determinó mediante el uso de un picnómetro con un volumen de 25 mL a peso constante. Realizando pruebas por triplicado para cada uno de los lotes de biodiésel obtenidos. Se puso la muestra dentro del picnómetro y se pesó en una balanza analítica y se determinó la densidad con la ecuación (1).

$$\rho = m/v \qquad (1)$$

Donde:
ρ = Densidad (g/mL).
m = masa (g).
v = Volumen (mL).

b) *Viscosidad*

Este parámetro se hizo mediante un viscosímetro rotacional, en el cual se tomaron 250 mL de muestra de cada uno de los lotes de biodiésel, se realizó por triplicado. Los resultados obtenidos se expresaron en mm^2/s.

c) *Humedad y materia volátil*

En un vaso de precipitado se agregaron 5 g de la muestra; colocándose en una parrilla eléctrica a una temperatura menor a 130º C. La aproximación del punto final se juzgó por el cese de burbujas o también por la ausencia de espuma. Cuando el punto final aparente fue alcanzado, se siguió calentando hasta la formación incipiente de humos, evitando el sobrecalentamiento de la muestra. Finalmente, se enfrió la muestra a temperatura ambiente en un desecador y se determinó su masa, de acuerdo al método sugerido por la NMX-F-211-SCFI-2012. Esta prueba se realizó por triplicado para los 4 lotes obtenidos y, con el uso de la ecuación (2) se determinó el porcent*aje de humedad y materia volátil (% HMV).*

$$\% \text{ HMV} = (M_1 - M_2) / M_1 \qquad (2)$$

Donde:
M_1 = Masa de la muestra (g).
M_2 = Masa de la muestra sin humedad (g).

d) Índice de saponificación

Se colocaron 2 g de la muestra aproximadamente en un matraz bola de 250 mL y se le agregaron 20 mL de hidróxido de potasio (KOH) en solución alcohólica. Al matraz se le adaptó un refrigerante de reflujo. La saponificación se llevó a cabo de 30 a 35 minutos para que sea completa. Una vez terminada la saponificación, se le agregó 1 mL de solución indicadora de fenoltaleína al 1.0 %, titulándose a temperatura ambiente con ácido clorhídrico (HCl) 0.5 N. La valoración se realizó hasta que, después de transcurrir medio minuto de que se le agrega la última gota de la solución valorante, se produjera una decoloración de a solución valorada. Se hizo una prueba en blanco con las mismas condiciones en las que se efectuó la de la muestra y se registró el volumen de la solución de HCl 0.5 N gastado en la valoración, de acuerdo al método sugerido por la NMX-F-174-SCFI-2014. Este procedimiento se realizó por triplicado para los 4 lotes de biodiésel y se determinó el índice de saponificación (I.S.) mediante la ecuación (3).

$$I.S. = [(V_1 - V) / M] \times 28.05 \quad (3)$$

Donde:

V_1 = Volumen de HCl 0.5 N gastado en la titulación del blanco (ml).
V = Volumen de HCl 0.5 N gastado en la titulación de la muestra (ml).
M = Masa de la muestra (g).
28.05 = Miligramos de KOH equivalente a 1 ml de HCl 0.5 N.

e) Índice de acidez

En un matraz Erlenmeyer de 50 mL, se agregaron 1 g de muestra con 10 mL de alcohol etílico neutralizado, disolviendo la muestra. Posteriormente, se agregó 0.2 mL de fenolftaleína y se valoró con una solución de KOH 0.1 N, agitando frecuentemente hasta que se obtuvo un vire color rosa y éste persistiera durante 30 s, tal como lo sugiere la ASTM D974 "Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. Se determinó la acidez a cada uno de los lotes de biodiésel.

El resultado del índice de acidez (I.A.) se expresó en mg de KOH de acuerdo a la ecuación (4).

$$I.A. = [56.1 \times N \times (V - V_1)] / M \quad (4)$$

Donde:
V_1 = Volumen de KOH 0.1 N gastado en la titulación del blanco (ml).
V = Volumen de KOH 0.1 N gastado en la titulación de la muestra (ml).
M = Masa de la muestra (g).
56.1 = Equivalente químico de la potasa.
N = Normalidad de la muestra.

f) Índice de yodo

En un matraz de 500 mL con tapón de vidrio se pesaron entre 0.05 g de la muestra, se agregaron 2 mL de cloroformo ($CHCl_3$) y 5 mL del reactivo de Hanus, agitando vigorosamente. Se prepararon simultáneamente 2 testigos para cada uno de los lotes de biodiésel.

Se dejaron en reposo los matraces por 30 min evitando el contacto con la luz solar. Al transcurrir este tiempo, se añadieron 2 mL de la solución de yoduro de potasio (KI) al 15% y se agitó vigorosamente. Finalmente, se agregaron 20 mL de agua, previamente hervida, a temperatura ambiente.

Se realizó la valoración, del índice de yodo, con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N hasta un punto de vire color amarillo. Posteriormente, se agregaron 0.1 mL de solución de almidón al 1 % y se continuó la titulación hasta un vire de azul intenso a incoloro o amarillo paja. Esto se hizo mediante el método sugerido en la NMX-F-152-SCFI-2011. Finalmente, el índice de yodo (I.Y; expresado en g de I_2 / 100 g de aceite) se calculó con la ecuación (5).

$$I.Y. = [12.69 \times N \times (V_1 - V)] / M \quad (5)$$

Donde:
V_1 = Volumen de tiosulfato de sodio 0.1 N gastado en la titulación del blanco (mL).
V = Volumen de tiosulfato de sodio 0.1 N gastado en la titulación de la muestra (mL).
M = Masa de la muestra (g).
12.69 = Equivalente químico del yodo.
N = Normalidad de la muestra.

g) Corrosión en lámina de cobre

En un vaso de precipitado de 50 ml, se depositó una tira de cobre, previamente pulida con una lija hasta desaparecer la opacidad, cubriéndola con la muestra. El vaso se colocó sobre una parrilla eléctrica hasta alcanzar una temperatura de 100 °C en la muestra, la cual se mantuvo por 3 horas en calentamiento. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se retiró la laminilla de cobre, se lavó con agua destilada y se dejó secar al ambiente.

Se comparó el color obtenido de la tira de cobre con la lámina patrón ASTM COPPER STRIP CORROSION STANDARDS (ASTM METHOD D130/IP 154), expresándose en niveles de corrosión según corresponda.

III. Resultados y Discusión

Del diagnóstico realizado se identificaron 97 establecimientos del sector de producción de alimentos y el de alojamiento temporal de la zona metropolitana del estado de Zacatecas. De los 97, solo el 69% está dispuesto a donar los residuos de AVU, obteniendo un aproximado de 3,300 L por mes para ser dispuestos a reciclaje para la producción de biodiésel.

De los 3,300 L a disponer para reciclaje, 558 L corresponden a rosticerías, 347 L a hoteles, 317 a establecimientos de comida rápida y 2,107 a restaurantes; mostrando que este último es el que tiene mayor generación de

residuos de AVU, que en su mayoría destaca el aceite de canola para la producción de alimentos.

En la Tabla 1, se observan los rendimientos obtenidos de la reacción de transesterificación para cada uno de los 4 lotes de biodiésel obtenidos, así como la materia prima utilizada en cada uno de estos.

Tabla 1

Rendimientos obtenidos de la reacción de transesterificación				
	Lote 1	**Lote 2**	**Lote 3**	**Lote 4**
Materia prima utilizada	Aceite de fritura		Aceite de panadería	Grasa de pollo
Rendimiento obtenido (%v/v)	92.72	92.20	84.20	80

En la Tabla 1 se muestra que los lotes 1 y 2 fueron los que obtuvieron mayores porcentajes de rendimiento, mientras que en los lotes 3 y 4 fueron más bajos debido a la composición química de la muestra, ya que la grasa de pollo está compuesta por cadenas más largas de triglicéridos provocando que no todas reaccionen con el metóxido.

Para la caracterización del biodiésel se utilizaron varias pruebas para determinar la calidad del mismo, comparando con normatividad internacional como la ASTM D6751 de Estados Unidos de América y la EN 14214 de la Unión Europea. Los valores se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

Caracterización fisicoquímica del biodiésel producido a partir del reciclaje de AVU.							
Parámetros evaluados	**Valor promedio obtenido**				**Valores permisibles ASTM D6751**	**Valores permisibles EN 14214**	**Unidades**
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4			
Densidad	0.89	0.89	0.88	0.89	-	0.86-0.90	g/mL
Viscosidad	3.41	3.60	2.82	3.76	1.9-6.0	3.5-5.0	mm^2/s
Humedad y materia volátil	2.10	2.31	1.08	0.94	≤0.05	≤500 mg/kg	%HMV
Índice de saponificación	13.50	10.18	8.35	80.01	-	-	mg KOH/g aceite
Índice de acidez	0.54	0.92	0.56	0.74	0.5 máx	0.5 máx	mg KOH/g aceite
Índice de yodo	28.02	7.20	7.98	12.05	-	≤120	g I_2/100 g aceite
Corrosión en lámina de cobre	1a	1a	1a	1a	< Nº3	1	-

En la Tabla 2 se observa que la densidad del biodiésel obtenido en los 4 lotes se encuentra dentro de la normatividad europea y se asemejan con los valores del diésel comercial (0.87-0.95 g/ml), pudiendo hacerse un mezclado empezando en una proporción mínima de B5 (5% biodiésel, 95% diésel) para su uso en motores de combustión interna [11]. La densidad representa un parámetro importante en el funcionamiento del motor, ya que éste si se encuentra con valores más altos puede causar problemas en los inyectores del motor así como la solidificación y congelación a bajas temperaturas [12].

La viscosidad es la resistencia de un fluido a fluir cuando se encuentra bajo el efecto de la gravedad, lo recomendable es tener valores mínimos para evitar pérdidas de potencia en el motor debido a las fugas de las bombas de inyección, al igual que va a presentar características de lubricidad [12], de los resultados obtenidos se tiene que los 4 lotes de biodiésel entran dentro de la normatividad propuesta por la ASTM D6751 y se pretende que al usar mezclas con diésel convencional disminuyan estos valores ya que éste se encuentra con un valor de viscosidad mínimo de 1.9 mm^2/s [11].

La humedad indica el contenido de agua presente dentro del biodiésel, la cual puede generar corrosión y promueve el desarrollo de microorganismos. Los sedimentos pueden causar problemas de taponamiento de filtros e inyectores. Como se indica en la Tabla 2 ninguno de los lotes se encuentra dentro de los límites establecidos, debido a la calidad de la materia prima utilizada, así como a las prácticas de lavado utilizadas en los equipos donde se utilizaba el aceite y el agua que se usó para la realización de los lavados del biodiésel, por lo que se recomienda realizar un proceso de purificación para eliminar la humedad restante en el biodiesel, así como partículas que sedimentan en el combustible por la humedad presente [12].

El índice de acidez indica la cantidad de ácidos grasos libres en el biodiésel debido a que no se completó de manera eficiente la reacción de transesterificación o la degradación del aceite durante su almacenamiento, en los cuales puede haber la presencia de productos saponificables que pueden causar daños en el motor por la posible formación de gomas [5]. De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 2 el índice de acidez se superó para los 4 lotes de residuos, teniendo valores más altos en el Lote 2, debido a que por la procedencia de la muestra (aceite de fritura), ésta estuvo expuesta en varias ocasiones a altas temperaturas por lo que hubo mayor rompimiento en cadenas de triglicéridos dejando ácidos grasos libres que no reaccionaron en el proceso de tranesterificación. Para el caso del Lote 4 que la procedencia de la materia prima es de grasa de pollo, ésta presenta mayor cantidad de ácidos grasos saturados y se tuvo que hacer un tratamiento previo que fue la esterificación, por lo que pudieron presentarse mayor cantidad de ácidos grasos libres que formaron jabón o que no reaccionaron dentro de la esterificación [6].

El índice de yodo influye directamente en la calidad del biocombustible que se obtuvo ya que si tiene valores muy altos hay una mayor tendencia a la oxidación, la cual contribuye a la formación de gomas dentro del motor afectando su mecanismo y su vida útil y la disminución de la lubricidad de éste, en los valores obtenidos para este parámetro los cuatro lotes se encuentran por debajo del límite máximo de la norma europea, indicando mayor estabilidad a la oxidación, por lo que no es necesario la adición de antioxidantes [16]. El valor más alto presentado fue en el Lote 1 que utilizó como materia prima aceite de fritura, este valor

se presentó ya que éste aceite estuvo mayor tiempo en almacenamiento y fue el que se utilizó con mayor frecuencia. El Lote 4 de igual manera presentó altos valores en este parámetro debido a que la grasa de pollo presenta altos valores de índice de yodo (130 g I_2/100 g aceite), debido a la alta composición de triglicéridos [13].

La corrosión en lámina de cobre da a conocer la acción corrosiva del biocombustible sobre el cobre así como la presencia de ácidos y otros elementos que puedan degradar algunas partes del sistema de inyección, con base en los resultados obtenidos y presentados en la Tabla 2 se observa que los 4 lotes se encuentran dentro de los parámetros establecidos por las normas internacionales, con valores de 1ª siendo este el más bajo presentado en la lámina patrón de la ASTM COPPER STRIP CORROSION STANDARDS, indicando que el biodiésel producido es óptimo ya que no contiene agentes corrosivos ni ácidos que puedan atacar cobre y aleaciones que se encuentran dentro del motor [10].

De los parámetros obtenidos y representados en la Tabla 2, la densidad, viscosidad, índice de saponificación, índice de yodo y corrosión en lámina de cobre, cumplen con los estándares de calidad internacionales, lo que permitiría la utilización del biodiésel como combustible en motores de combustión interna y debido a la similitud de sus parámetros entre los Lotes 1, 2 y 3, se pueden realizar mezclas de la materia prima (AVU) para su posterior conversión a biodiésel. Sin embargo, el Lote 4 difiere debido al origen animal de la grasa de pollo y no vegetal como los otros 3, por lo que sería necesario darle un tratamiento previo a este tipo de grasa, debido a la estructura molecular del mismo, como lo es el proceso de esterificación. La humedad y el índice de acidez fueron parámetros que no cumplen con los límites establecidos por los estándares de calidad, por lo que se recomienda que el biodiésel producido sea utilizado como combustible en motores diésel, pero mezclado con diésel partiendo de B5 (5% biodiésel, 95% diésel) hasta cumplir con los valores establecidos en dichos estándares.

Con estos resultados, se justifica el escalamiento e implementación de una planta semi-industrial con una capacidad de producción de biodiésel de 1000 L/lote, utilizando como materia prima residuos de AVU, en la zona metropolitana de Guadalupe-Zacatecas del estado de Zacatecas.

IV. CONCLUSIONES

El diagnóstico realizado permitió conocer la cantidad de materia prima de Aceite Vegetal Usado que se puede disponer en los municipios de Zacatecas y Guadalupe (zona metropolitana) en el estado de Zacatecas, para someterse a un proceso de reciclaje para la producción de biodiésel. Además, de que se pueden tener porcentajes "altos" de rendimiento en la reacción de transesterifación (alrededor del 90%) para la obtención del biocombustible; siendo evidente que aquellos residuos mezclados con grasa animal deben ser previamente esterificados para poderse mezclar con el resto de los residuos y someterse al reciclaje.

Pudo comprobarse que el biodiésel obtenido cumple con los parámetros establecidos en los estándares de calidad de las normas ASTM D6751 (Estados Unidos de América) y EN 14214 (Unión Europea), excepto para la humedad e índice de acidez, por lo que el biocombustible puede ser utilizado con confiabilidad en motores diésel, recomendándose a partir de mezclas B5 (5% biodiésel, 95% diésel) e ir incrementando las proporciones hasta garantizar que se cumplen las especificaciones señaladas por los estándares internacionales de calidad.

Finalmente, puede determinarse que es factible la implementación de una planta semi-industrial con capacidad de producción de biodiésel de 1000 L/lote, utilizando residuos de Aceite Vegetal Usado como materia prima proveniente del sector de producción de alimentos y el de alojamiento temporal de la zona metropolitana del estado de Zacatecas.

REFERENCIAS

[1] ASTM (American Society for Testing Materials). "Normas para el biodiesel". Documento Web. 2009

[2] M. Montoya, C. Cardona, C. Orrego, L, Gutiérrez. "Obtención de biodiésel por reacción extractiva". Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de Colombia. 2006

[3] E. Bulla, "Diseño del proceso de producción del biodiésel a partir de aceites de fritura". Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. 2014.

[4] E. Moreira, "Principales características de las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel: La influencia del contenido y la concentración de ácidos grasos". Universidad Federal de ViÇosa. Brasil, vol. 13, pp. 53-61.

[5] C. Enweremadu, M. Mbarawa. "Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: a review". Energy reviews. Vol. 13, pp. 2205-2224. 2009.

[6] C. Tejada, L. Tejeda, A. Villabona, L. Monroy. "Obtención de biodiesel a partir de diferentes tipos de grasa residual de origen animal". Universidad de Caldas. Colombia. Luna Azul. vol. 36. pp. 10-25. 2013.

[7] F. Avellaneda. "Producción y caracterización de biodiesel de palma y aceite reciclado mediante un proceso batch y un proceso continuo con un reactor helicoidal". Universidad Rovira I Virgili. España. 2010.

[8] I. González, J. González, "Aceites usados de cocina. Problemática ambiental, incidencias en redes de saneamiento y coste del tratamiento en depuradoras". Consorcio de Aguas Bilbao Biskaina. 2015.

[9] P. Castro, J. Coello, L. Castillo. "Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú". Primera edición. Soluciones Prácticas – ITDG. Perú. 2007.

[10] A. Vivas. "Estudio y obtención de biodiésel a partir de residuos grasos de origen bovino". Tesis de licenciatura. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. 2010.

[11] PEMEX, "Hoja de datos de seguridad – Diésel Automotriz". Versión 7. Documento Web. México. 2017.

[12] P. Castro, J. Coello, L. Castillo. "Opciones para la producción uso de biodiesel en el Perú". 1ª Edición. Perú. 2007.

[13] F. Sánchez. "Procesado y calidad de las harinas de carne. Carnes desengrasadas y carnes ricas en grasa". FEDNA. Barcelona.

[14] L. Torres, B. Youseff, D. Ek, R. Escalante. "Caracterización de los parámetros físico-químicos de los aceites comestibles usados para la generación de biodiesel en la planta piloto del IT Cancún". México. Revista de Investigación y Desarrollo. Vol. 2. Pp. 92-108. 2016.

[15] R. Zamorano. "Criterios de calidad de materias grasas". Depto. Ciencias de los Alimentos y Tecnología Química. Facultad de Ciencias Química y Farmacéuticas. Universidad de Chile. Depósito de Documentos de la FAO. 2013.

[16] Z. Yaakob, B. NarayanaN, S. Padiaparambil, K. Unini, M. Akbar. "A review on the oxidation stability of biodiesel". Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 35. pp. 136. 2014.

Design of tri-metallic catalysts supported on mesoporous silica SBA-15 for the hydrodesulfurization of fossil fuels

N.L. Torres-García[¥], R. Huirache-Acuña*, J.M. Rivera-Garnica, P.J. Vázquez-Salas, R. Maya-Yescas
Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán, México
[¥] nidialibia.tg@gmail.com
* rafael_huirache@yahoo.it

T.A. Zepeda-Partida
Centro de Nanociencias y Nanotecnología
Universidad Nacional Autónoma de México
Ensenada, Baja California, México

B. Pawelec, J.L.G. Fierro
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid, España

***Abstract*— In this work, tri-metallic catalysts based on sulfides of transition metals Ru, Mo and Ni supported on mesoporous silica SBA-15 were synthesized, with Ru/(Ni+Mo) atomic ratios of 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6 and using citric acid as a chelating agent to enhance dispersion of the active phases and to minimize the metal-support interaction. The catalysts have been tested in the hydrodesulfurization (HDS) reaction of dibenzothiophene (DBT) to evaluate the efficiency in sulfur removal. The catalysts were characterized using Raman spectroscopy, DRIFTS, XRD, XPS, HR-TEM and SEM techniques. Results have shown that there was a better dispersion of the metallic phases, which improves the catalyst physicochemical properties increasing the catalytic activity. The tri-metallic catalysts Ru_xMoNi with the lowest atomic ratio, have shown superior catalytic activity compared to the catalysts with higher atomic ratio. The interaction of the chelating agent improved the catalytic activity of the materials resulting superior to NiMo based catalysts, considered one of the most active hydrotreating catalysts.**

Keywords: hydrodesulfurization, chelating agent, mesoporous silica SBA-15, ruthenium

I. INTRODUCTION

Nowadays, oil is one of the main sources of primary energy worldwide. This represents lots of challenges related to separation of fractions that compose oil, and with removal of undesirable elements such as nitrogen, oxygen, sulfur and metals, mainly, for environmental effects involving its content in fuels. There is considerable interest in investigating sulfur molecules that are difficult to convert, such as dibenzothiophene (DBT, $C_{12}H_8S$), which give rise to emission of SO_X to the atmosphere after its combustion. DBT and substituted-DBTs have received much attention in studies of hydrodesulfurization, because such molecules are not particularly reactive under typical reaction conditions of hydrodesulfurization, and are part of the gas oil sent to diesel pool. The great concern about environmental problems and the high demand for petroleum fuels with low sulfur content has led refiners to seek new processing technologies and better active catalysts for hydrodesulfurization, trying to eliminate it.

Mesoporous silica SBA-15 has been widely used as catalytic support in hydrotreating processes of petroleum gas oil fractions due to structural properties, such as pore diameter (60 Å -100 Å), high surface area even larger than those of common supports such as γ-Alumina [1]. Soled et al. [2] synthesized NiMoW tri-metallic precursors using different methods of preparation as direct precipitation, precipitation with pH control, among others; they found that partial substitution of Mo by W produces amorphous phases, which after reduction and sulfurization, generate catalysts with high catalytic activity. From this work, came the first unsupported tri-metallic catalyst called NEBULA, which presents three times more activity than those traditionally used in industry. However, unsupported catalysts have a major disadvantage, their high metal content make them very expensive with respect to the supported tri-metallic catalysts. NiMoW tri-metallic catalysts exhibit higher activity in the hydrotreatment process than NiMo, NiW and commercial bimetallic catalysts in HDS processes of thiophene in gasoil [3].

On the other hand, a study of a RuS_2 catalyst supported on alumina was carried out, in which the Ru was determined to have a high catalytic activity [4]. The high catalytic performance of the RuS_2 catalyst supported on alumina is related to the ease of stabilization of the sulfur species under the reaction conditions. Although they point out that the sensitivity of the structure will be part of a deeper and more detailed work, they also concluded that RuS_2 on alumina and its mixed systems could be improved for a more active and more selective hydrotreatment. This topic has not been extensively investigated with these catalysts.

The first study of P-modified alumina and alumina-supported RuNiMo catalysts, which were tested in simultaneous reactions of hydroaromatization (HDA), hydrodesulfurization

(HDS) and hydrodenitrogenation (HDN), showed that catalysts were more active than commercial NiMo catalyst. However, using their preparation methods, metals did not present good dispersion of active phases, reason why it is considered that would obtain better results of activity without calcining [5]. The activity of unsupported transition metal sulfides as a function of the position of the metal in the periodic table has been previously studied [6]. Dibenzothiophene was used as a model molecule at 400° C and high pressures, obtaining a variation curve in HDS of DBT for different sulfides of transition metals (Fig. 1). They concluded that the TMS (transition metal sulfide) is optimized when the maximum number of 4d and 5d electrons are present in a sulfide stable state.

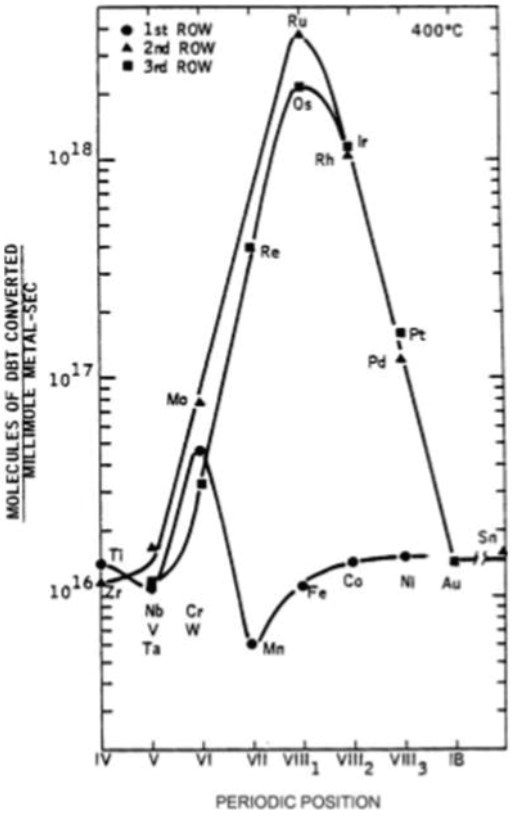


Fig 1. Typical "volcano" plot between the HDS activity for dibenzothiophene and the periodic position

The addition of chelating agent, such as citric acid ($C_8H_6O_7$), has shown no structural changes in the synthesis of a CoMo catalyst [7], nevertheless enhances dispersion of active phases and, after sulfurization, retains very high activity in the HDS, being able to produce diesel with 50-10 ppm of sulfur.

II. Experimental

A. Preparation of support

The catalytic support was prepared by following sol-gel process, as described by Zhao et al. [8], using tetraethylorthosilicate [TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$] as silica source and Pluronic P-123 ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) as structure directing agent; preparation was in acid medium (HCl 4M at 35° C). The obtained silica gel is aged at 80° C for 24 h without stirring. The solid is recovered by filtration, washed with deionized water and dried at room temperature for 12 h. Finally, the material is calcined at 550° C for 6 h.

B. Synthesis of catalysts Ru_xMoNi

Trimetallic Ru_xMoNi catalysts were prepared by co-precipitation using the incipient wetness impregnation method, with aqueous solutions of ammonium heptamolybdate [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$; Aldrich 99%], ruthenium chloride ($RuCl_3\cdot xH_2O$; Aldrich 99%), and nickel nitrate [$Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$; Aldrich 99%], respectively. The nominal content of molybdenum was 14%wt and the nickel content was 10%wt and using Ru/(Ni+Mo) atomic ratios of 0.1, 0.2, 0.4 and 0.6. Citric acid was added as a chelating agent in all the catalysts. Impregnates were dried at 100° C for 1 h. Calcination was omitted in order to avoid ruthenium sintering.

C. Catalyst characterization techniques

1) Raman Spectroscopy

Raman spectra were recorder with a Renishaw in Via Raman Microscope spectrometer equipped with a laser beam emitting at 785 nm, at 300 mW output power. The phonons scattered by the sample were dispersed by a 1200 lines/mm grating monochromator and simultaneously collected on a CCD camera; the collection optic was set at 50x objective. The spectral resolution was 1 cm^{-1}.

2) DRIFTS Spectroscopy of Adsorbed CO

Diffuse reflectance spectra were collected on a Nicolet 510 FTIR spectrophotometer, equipped with a diffuse reflectance unit and a reaction Harrick cell, at a spectral resolution of 4 cm^{-1} using a total 500 scans per spectrum. The background of the sample was recorded prior to CO adsorption studies. Spectra were recorded after a period of about 10 min.

3) X-Ray diffraction (XRD)

The sulfide samples were characterized by powder X-ray diffractometry according to the step-scanning procedure (step size 0.04°; 20 s) with a computerized Seifert 3000 diffractometer, using Ni-filtered CuKα (λ = 0.15406 nm) radiation and a PW 2200 Bragg-Brentano θ/2θ goniometer equipped a bent graphite monochromator and automatic slit.

4) X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Photoelectron spectra of fresh sulfide samples were recorded on a VG Escalab 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical electron analyzer, using a MgKα (*hv* = 1253.6 eV, 1 eV = 1.603 x 10^{-19} J) X-ray source. After outgassing at 10^{-6} mbar the samples were transferred to a ion-pumped analysis chamber, in which the residual pressure was kept below 4 x 10^{-9} mbar during data acquisition. The binding energy (BE) of the C 1 s peak at 284.5 eV was taken as internal standard. The accuracy of the BE values was ± 0.1 eV. Peak intensities were estimated by calculating the integral of each peak after subtracting an S-shaped background and fitting the experimental peak to a combination of Lorentzian/Gaussian lines of variable proportions. Atomic surface contents were estimated from the

areas of the peaks, corrected using the corresponding sensitivity factors [9].

5) Transmission electron spectroscopy (HRTEM)

High resolution transmission electron microscopy studies were carried out using a JEOL model JEM-2100F Field Emission Electron Microscope operating at a 200 kV accelerating voltage and fitted with a INCA X-sight (Oxford Instruments) energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) system to verify semi-quantitative composition of supported phases. The pre-reduced catalysts (5% H_2/He, 300° C, 1 h) were crushed and dispersed ultrasonically in acetone at room temperature and then spread onto a lacey carbon-coated Cu grid. Particle size distribution was evaluated by statistical treatment of several micrographs taken from the same sample. The average particle size was estimated using the equation $d = \Sigma n_i \cdot d_i / \Sigma n_i$; where n_i is the number of particles with diameter d_i and Σn_i is the number of particles used to build the size distribution.

6) Scanning Electron Microscopy (SEM)

Surface morphology analysis of the oxide catalyst precursors was studied by Scanning Electron Microscopy using a JEOL JSM-6060 LV microscope working at a 15 kV accelerating voltage. Elemental analysis was performed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (EDS Oxford Inca X-Sight coupled to a MT 1000, Hitachi).

D. Activation of catalysts and catalytic activity

Activation of the catalysts was carried out by direct sulfurization in a tubular furnace with a mixture of H_2S/H_2 from room temperature to 400° C for 1 hour. The catalysts were tested in the reaction of hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) to evaluate their efficiency in sulfur removal. Reaction conditions were 320° C, pressurized with H_2 at 54.5 atm, stirring at 700 rpm; reaction time comprised 420 min. Reaction products were biphenyl (BP), tetrahydrodibenzothiophene (THDBT), cyclohexylbenzene (CHB), and bicyclohexyl (BCH), were analyzed with a Perkin-Elmer gas chromatograph; conversion and selectivity were determined over time.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Characterization of catalysts

1) Raman Spectroscopy

The sulfide Ru_xMoNi catalysts were characterized by Raman spectroscopy (Fig. 2), in order to identify Ru, Mo and Ni species. All samples spectra exhibited the bands at 204, 298, 386, 483, 880 and 1575 cm^{-1}. The peaks at 298 and 880 cm^{-1} are broad and asymmetrical. The bands at 298 and 483 cm^{-1} are close that of 281 (E_g) and 480 cm^{-1} (A_g) reported for NiS_2 [10] whereas the band at 386 cm^{-1} might to correspond to Raman-active mode of an in-plane vibration (E_{2g}^{-1}) of the bulk MoS_2 observed at 393 cm^{-1} [11, 12, 13]. The bands at 393 and 420 cm^{-1} corresponding to Raman-active modes of an in-plane vibration (E_{2g}^{-1}) and an out-of-plane lattice expansion (A_{1g}), respectively of the bulk MoS_2.

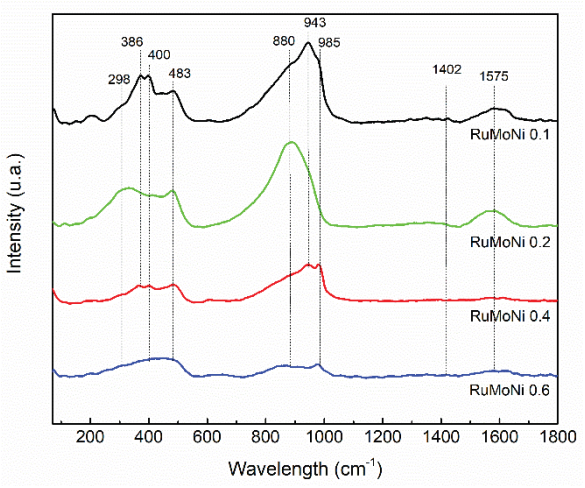


Fig. 2. Raman spectra of Ru_xMoNi/SBA-15 catalysts.

The peak at 1575 cm^{-1} is related to the symmetrical stretching of the Mo-COO^- bond, while the peak at 1402 cm^{-1} corresponds to the antisymmetrical stretching of the Mo-C=O bond [7]. These peaks give us reference to the presence of the acetate ion that is interacting with the Mo, so that its presence in the surface of the catalyst is verified. According to Klimov [7], the bands at 985, 943 and 892 cm^{-1} are related to the Mo=O species and, due to the nature of the peak, the presence of a well-dispersed amorphous phase could be deduced.

2) DRIFTS Spectroscopy of adsorbed CO

The DRIFTS spectra resulting from adsorption of CO at room temperature on Ru_xMoNi/SBA-15 samples are shown in Fig. 3. Four bands at 2174, 2109, 2040 and 1870 cm^{-1} were observed for the fresh sulfur samples. According to Shen [15] and Riquetto [16], the bands correspond to the Ru and Ni species. The spectrum suggests the presence of species of the carbonyl group on the surface of the catalyst. It is well known [17] that Mo only adsorbs CO under extremely hard conditions (873 K). Therefore, it can be deduced that the bands of CO are due to the presence of Ru and Ni.

3) X-Ray Diffraction

The catalysts were characterized by X-Ray diffraction to identify the phases. The observed diffraction pattern is shown in Fig. 4. Due to the amorphous nature of mesoporous silica SBA-15, it does not undergo constructive interferences according to Bragg's Law in wide angles. It is also observed that no signals of Ru, Mo and Ni crystalline structures were generated in the diffractogram, so it could be deduced that there is a high and adequate dispersion of the active phase was duly incorporated in the supports.

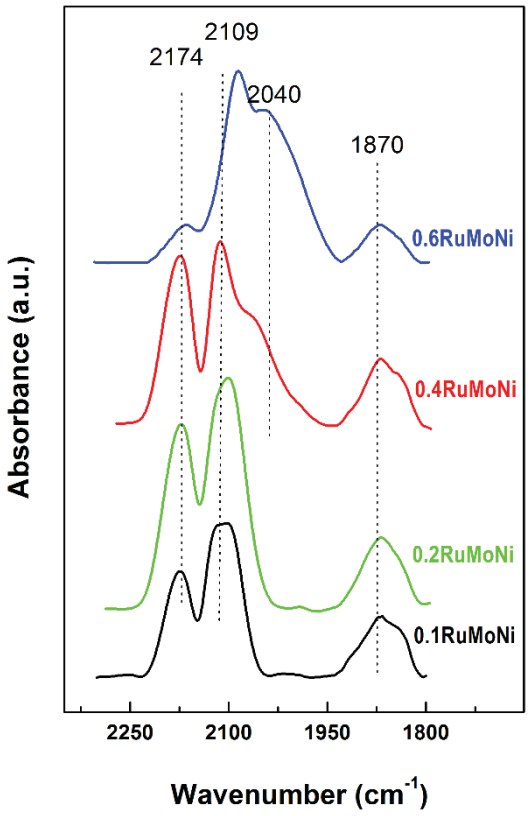


Fig. 3 DRIFTS spectra of adsorbed CO on Ru_xMoNi/SBA-15 sulfur samples

4) X-Ray photoelectron spectroscopy

Table 1 shows the interaction levels of sulfur species. These records give us information about the interaction between the species and the chelating agent. We can see the percentages of surface atomic concentration of the studied samples. It is observed that the samples have a high O content, so it is determined that they have oxidation at the surface and the presence of C is not appreciated, so that it can be determined that the chelating agent does not present any interaction in the active phases, only allows the dispersion.

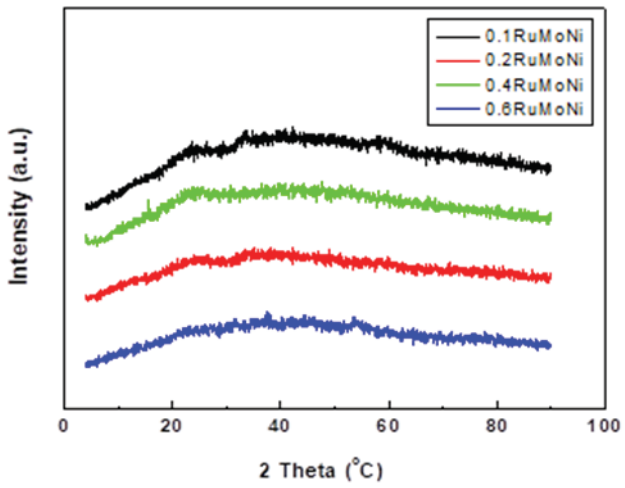


Fig. 4 Diffraction pattern of Ru_xMoNi catalysts supported on SBA-15.

Table 1. Atomic surface composition of sulfur samples of Ru_xMoNi/SBA-15.

sample	Si (%at)	O (%at)	Ni (%at)	Mo (%at)	Ru (%at)	S (%at)
0.1 RuMoNi	30.9	44.3	2.7	9.4	0.7	12.0
0.2 RuMoNi	26.5	43.0	2.1	9.2	2.4	16.8
0.4 RuMoNi	30.2	40.2	2.8	9.7	4.5	12.6
0.6 RuMoNi	26.7	44.1	2.6	8.5	6.4	11.7

5) Transmission electron spectroscopy

Transmission electron spectroscopy was used to estimate the size of metal sulfide particles and their distribution on the support surface. The particle size distributions (PSD) for the all samples are shown in Fig. 5. As seen in this figure, the 0.1RuMoNi and 0.2RuMoNi samples exhibit the narrow PSD and the low mean particle size than the samples prepared with larger Ru/Mo atomic ratios (0.4 and 0.6) suggesting the different interaction between Ru and Mo on the SBA-15 support. It could be explained by an increase in their concentration on the support surface. Thus, the modification of the catalyst chemical composition led to modification of the location of metal sulfides on the support surface. Fig. 6 shows the atomic resolution micrographs, two crystal planes of the active phases can be identified: plane (0 0 2) for MoS_2 (atomic spacing: 0.615 nm, crystal database: 98-002-4000) and the plane (0 0 2) for NiS_2 (atomic spacing: 0.287 nm, crystal database: 98-005-6016).

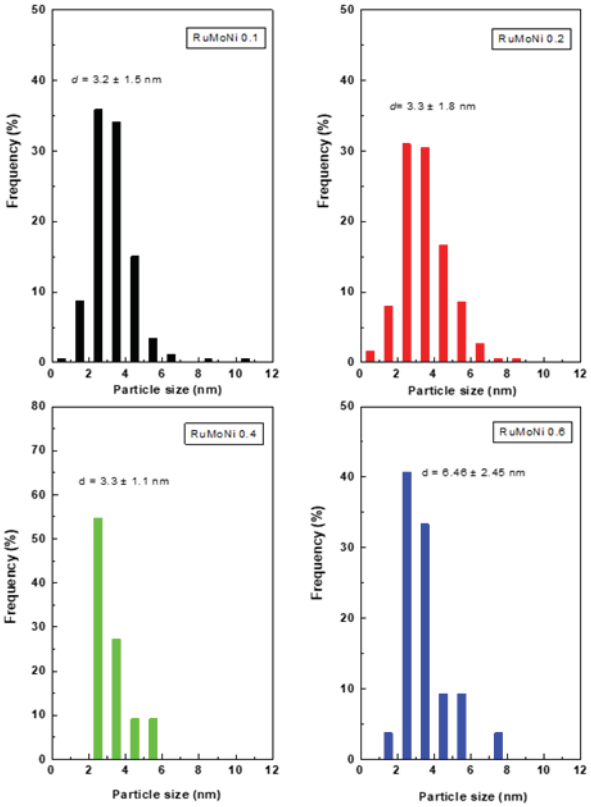


Fig. 5 Particle size distributions for all Ru_xMoNi/SBA-15 catalysts.

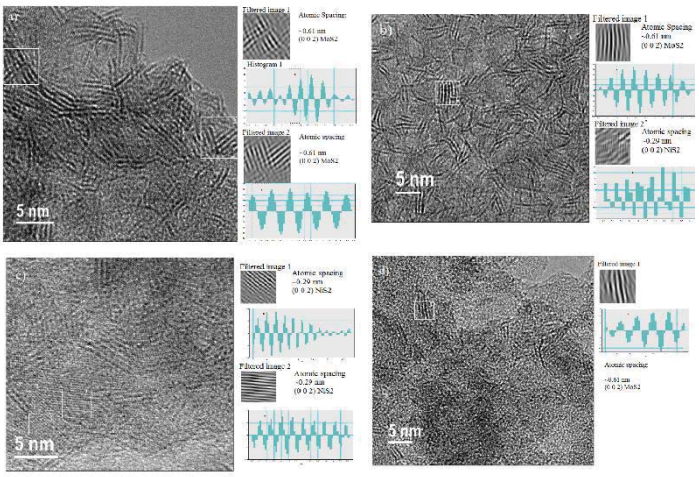


Fig. 6. HR-TEM Micrographs of the catalysts: a) RuMoNi 0.1, b) RuMoNi 0.2, c) RuMoNi 0.4 y d) RuMoNi 0.6 supported on SBA-15 in its corresponding sulfided states.

6) Scanning electron microscopy

The presence of Ru, Mo Ni and S elements of the sulfur samples of Ru_XMoNi/SBA-15 was confirmed (Fig. 7) by EDS, according to morphology and elemental composition. The data obtained coincide with the atomic ratio of each metal, as well as with the results obtained in X-Ray photoelectron spectroscopy.

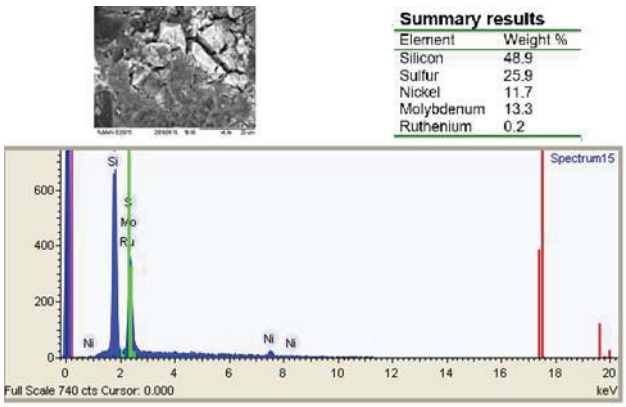


Fig. 7 EDX microanalysis and SEM images of 0.2RuMoNi/SBA-15 catalyst.

B. *Catalytic activity*

Considering the reaction mechanism of DBT transformation over Ru-containing sulfide catalysts, it is commonly believed that the separate functions are requires for hydrogen activation and adsorption of DBT molecule. In this case, Langmuir-Hinshelwood- and Hougen-Watson-type kinetic models developed from hydrodesulfurization studies over MoS_2 [18, 19] involve dual-site mechanisms to account for the separate activations of hydrogen and S-containing aromatics such as DBT [20]. It was proposed that three coordinate surface Ru atoms of RuS_2 might to provide active sites for HDS reaction [21] whereas the anion vacancies occurring on the edge planes of MoS_2 crystallites are known to be particularly active sites for HDS reactions. Moreover, anion vacancies on both MoS_2 [18] and RuS_2-containing catalysts [22] are known to possess significant Lewis acidity together with significant affinities for nonbonding electron pairs found on sulfur heteroatoms. As such, anion vacancies found on sulfide ruthenium surfaces may provide sites for heterocycle binding, while adjacent sulfur sites are required for hydrogen activation. Consequently, catalyst activity tend is: 0.2RuMoNi > 0.1RuMoNi > 0.4 RuMoNi > 0.6 RuMoNi (Fig. 8).

IV. CONCLUSIONS

Through the use of tri-metallic catalysts based on transition metal sulfides (Ru, Mo and Ni) supported on mesoporous silica SBA-15, the DBT molecule was efficiently removed by the hydrodesulfurization reaction. A chelating agent (citric acid) was added which allowed a better dispersion of the phases and increase the catalytic activity without interfering in the structure of the catalysts or in the reaction.

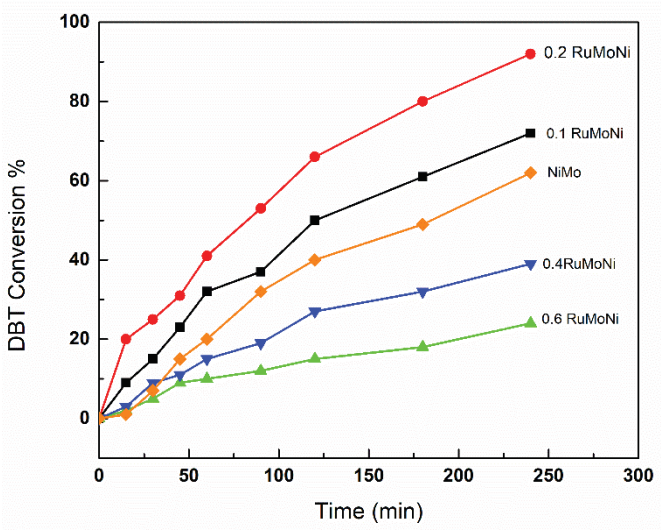


Fig. 8 Time course of DBT conversion as a function of reaction time in the HDS of DBT over sulfided Ru_xMoNi/SBA-15 catalysts. A NiMo catalyst is used as a comparison.

According to the literature, sulfurized Ru can be determined to generate active sites as well as vacancies. It can be observed that the incorporation of Ru in small quantities is enough to have a good performance, which helps in the cost-benefit of these proposed catalysts. These catalysts will allow further progress in investigation of removal of sulfur in fossil fuels.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), for the availability for the use of laboratories where the synthesis of catalytic supports was performed. To the Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) of the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) Ensenada campus, for the facilities in the Hydrocarbons Processing Laboratory where the

hydrodesulfurization reaction was carried out. To the Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC) Cantoblanco campus in Madrid, Spain, for the facilities for the characterization of the catalysts. To the CONACyT for the economic support provided to the project 182191 and CIC UMSNH 2016-2017.

REFERENCES

[1] C. Song and K. M. Reddy, "Synthesis of mesoporous molecular sieves: influence of aluminium source on Al incorporation in MCM-41", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 454, pp. 125-137, 1997.

[2] S. L. Soled, S. Miseo, R. Krikak, H. Vroman, T. H. Ho and K. L. Riley, "Nickel Molybden tungstate hydrotreating catalysts", US patent No. 6, 299, 760 B1.

[3] H. Yu, S. Li and G. Jin, "Catalytic hydrotreating of the diesel distillate from fushun shale oil for the production of clean fuel", Energy & Fuels, 24, pp. 449-4424, 2010.

[4] J. A. De Los Reyes, "Ruthenium sulfide supported on alumina as hydrotreating catalyst", Applied Catalysis A: General, 322, pp.106-112, 2007.

[5] B. Pawelec, R.M. Navarro, P. Castaño, M. C. Álvarez-Galván and J. L. G. Fierro, "Role of the Ru and support in sulfided RuNiMo catalysts in simultaneous hydrodearomatization (HDA), hydrodesulfurization (HDS), and hydrodenitrogenation (HDN) reactions", Energy & Fuels, 23, pp. 1364-1372, 2009.

[6] R. R. Chianelli, G. Berhault and B. Torres, "Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application", Catalysis Today, 147, pp. 275-286, 2009.

[7] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, G. A. Bukhtiyarova and A. S. Noskov, "Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds", Catalysis A: Chemical, 322, pp. 80-89, 2010.

[8] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", Science, 279, pp. 548-552, 1998.

[9] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Muilenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". Perkin-Elmer Corp. 1979.

[10] T. Suzuki, K. Uchinokura, T. Sekine and E. Matsuura, "Raman scaterring of NiS_2", Solid State Communications, Vol. 23, pp. 847-852, 1977.

[11] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier and D. Baillargeat, "From bulk to monolayer MoS_2: Evolution of Raman Scattering", Adv. Funct. Mater. 22, pp. 1385-1390, 2012.

[12] I. Paradisanos, E. Kymakis, C. Fotakis, G. Kioseoglou and E. Stratakis, "Intense femtosecond photoexcitation of bulk and monolayer MoS_2", Applied Physics Letters 105, 041108, 2014.

[13] K. Zhou, F. Withers, Y. Cao, S. Hu, G. Yu and C. Casiraghi, "Raman Modes of MoS_2 used as fingerprint of van der Waals interactions in 2-D crystal-based heterostructures", ACS Nano 8 (10), pp. 9914-9924, 2014.

[14] S. S. Lin and Y. S. Huang, "Raman investigation of of RuS_2", Solid State Communications, Vol. 69, pp. 589-593, 1989.

[15] J. Y. Shen and S. Kaliaguine, "Infrared study of CO adsorbed species on Ru/Silialite catalyst", Research on Chemical Intermediates. Vol. 19, pp. 407-418, 1993.

[16] B. A. Riquetto, J. M. Bueno, L. Petrov and C. M. Marques, "An infrared study of CO adsorption on silica-supported Ru-Sn catalysts", Spectrochim acta A Mol Biomol Spectrosc. Vol. 59, pp. 2141-2150, 2003.

[17] R. M. Dallago and I. M. Baibich, "Pd-W and Pd-Mo catalysts for NO decomposition and NO/CO reduction reactions", Journal of the Brazillian Chemistry Society, Vol. 20, No. 5, pp. 873-879, 2009.

[18] F. E. Massoth, G. Muralidhar and Joseph Shabtai, "Catalytic functionalities of supported sulfides: II. Effect of support on Mo dispersion", Journal of Catalysis, 85, pp. 53-62, 1984.

[19] J. Valyon and W. K. Hall, "The chemisorption of O_2 and NO on reduced and sulfided molybdena-alumina catalysts", Journal of Catalysis, 84, pp. 216-228, 1983.

[20] W. H. Heise, K. Lu, Y. J. Kuo, T. J. Udovic, J. J. Rush and B. J. Tatarchuk, "Neutron scattering study of hydrogen on ruthenium sulfide", Journal of Physics Chemistry, 92 (18), pp. 5184-5188, 1988.

[21] A. Tan and S. Harris, "Electronic structure of Rh_2S_3 and RuS_2, two very active hydrodesulfurization catalysts", Inorganic Chemistry, 37 (9), pp. 2215-2222, 1998.

[22] Y.-J. Kuo and B. J. Tatarchuk, "Hydrogenation and hydrodesulfurization over sulfided ruthenium catalysts: I. Catalysts containing partical monolayers of adsorbed sulfur", Journal of catalysis, 112, pp- 229-249, 1988.

Production biodiesel using wastewater treatment from Chlorella vulgaris biomass

Salma Abigail López-Domínguez[2], Alma Rosa Domínguez-Bocanegra[1] , Martin Salazar-Pereyra[2]
[1] Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Cd, de México, 07360 México
[2]División de Ingeniería Mecatrónica e Industrial Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
adomin@cinvestav.mx

***Abstract*. The integration of microalgae-based biofuel and bioproducts production with wastewater treatment has major advantages for both industries. The potential of microalgae as a source of renewable energy has received considerable interest, but the microalgal biofuel production is in process to be economically viable and sustainable. The aim of this study was to investigate the using of wastewaters from three polluted lakes of the Valle of Mexico, without adding any other nutrient for biofuel production from biomass of *Chlorella vulgaris*. The experiments were carried out on three photobioreactor with 10 L total capacity containing 8 L of wastewater from the Ciervo de la Nation lake (ARCN), Chapultepec lake (ARCH), Aragon lake (ARAR) and 10% inoculum of *Chlorella vulgaris* in exponential growth phase respectively. The results obtained show that *Chlorella vulgaris* is able to grow in the three wastewater without the addition of any nutrients. The highest growth of *C. vulgaris* was obtained in the ARCN with 14 x 10^6 cells/ml and a dry weight of 0.43 g with a lipid percentage of 35%, removal of nitrates and phosphates of 90 and 95%**

***Keywords*— biofuel, microalgae, wastewaters, Chlorella vulgaris**

1. INTRODUCTION

Based on current technologies algal cultivation for biofuel production alone is unlikely to be economically viable or provide a positive energy return so that dual-use microalgae cultivation for wastewater treatment coupled with biofuel generation is therefore an attractive option in terms of reducing the energy cost and reducing GHG emissions. Algae, particularly green unicellular microalgae have been proposed for a long time as a potential renewable fuel source [1,2]. Microalgae have the potential to generate significant quantities of biomass and oil suitable for conversion to biodiesel. Microalgae have been estimated to have higher biomass productivity than plant crops in terms of land area required for cultivation, are predicted to have lower cost per yield, and have the potential to reduce GHG emissions through the replacement of fossil fuels [1,2,3]

Microalgae include microscopic eukaryotic algae as well as cyanobacteria. Such algae could provide substantially more biodiesel than existing oilseed crops while using less water and land. Algae biomass may also be fed to an anaerobic digester for methane production or used to produce bioplastic materials. Residual biomass from these processes can potentially be used as a fertilizer, soil amendment, or feed for fish or livestock.

However, the production of biofuels and bioproducts using algal biomass has been handicapped by an inability to find a reliable and cost effective method of producing and harvesting large quantities of algae feedstock. As well as being high in nutrients, many wastewaters, particularly municipal and agricultural wastewaters, have signifi-cant aerobic bacterial populations which will generate CO_2 through respiration and which can be utilized by the microalgae (Munoz and Guieysse, 2006). Clarens et al. (2010) further modelled algal based biofuel production when coupled to three types of municipal and agricultural waste as sources for N and P. The potential of microalgae as a source of renewable energy has received considerable interest, but if microalgal biofuel production is to be economically viable and sustainable, further optimization of mass culture conditions are needed. Wastewaters derived from municipal, agricultural and industrial activities potentially provide cost-effective and sustainable means of algal growth for biofuels. In addition, there is also potential for combining wastewater treatment by algae, such as nutrient removal, with biofuel production [4.5].

II METODOLOGY

Stage 1: Experimental analysis

A. Microorganism

The strain *Chlorella vulgaris* was obtained from the ARDB-TESE culture collection. The microalgae was maintained on C-30 medium agar plates containing: K*NO 3 5 gL*$^{-1}$*, MgSO*$_4$ *7H*$_2$*O gL*$^{-1}$*, KH*$_2$*PO*$_4$ *1.25 gL*$^{-1}$*,* K_2HPO_4 *0.1 gL*$^{-1}$ *and 20 g agar.*

B. Fermentation kinetics

The experiments were carried out on three photobioreactor with 10 L total capacity containing 8 L of wastewater from the Siervo de la Nacion lake (ARSN), Chapultepec lake (ARC), Aragon lake (ARA) and 10% inoculoum of *Chlorella vulgaris* in exponential growth phase respectively without the addition of any nutrients. The cultures were incubated with natural light (day/night), continuous aeration (1.5 vvm) and manual

shaking (once daily), samples were taken every 24 h until completion of 12 days to measure growth, chlorophyll "*a*" concentration, fatty acids and biodiesel. Kinetic experiments were carried out in triplicate

C. Dry weight determination

Culture samples of 2 ml taken from the cultured medium were centrifuged for 5 min at 3,500 g at room temperature in a model 5415 centrifuge (Brickman Instruments, N.Y.). The cell pellet was washed twice with 2 ml of distilled water and filtered through a 0.45-µm Millipore pre-weight filter. The filters containing the biomass were dried at 60°C for 24 h.

D. Cell number determination

Microalgae cell growth was measured daily by cell microscopic counting using an improved Neubauer haemocytometer (Proper Manufacturing Co. Inc., Long Island City, NY)

E. Lipid extraction of the biomass

Lipids were extracted from the dried biomass using a mixture of chloroform: methanol (2:1) (JT Baker) and a Fisher Scientific 60 Sonic Dismembrator Sonicator at 25 W (Pittsburgh, PA, USA) for 1 min. Then the sample was filtered through a GF/F Whatman® filter of 0.7 µm and in the filtered a NaCl (J. T. Baker®) solution was added at 0.9 % and the organic phase was collected. This organic phase was evaporated using a Büchi Rotavapor® R-124 (Flawil, Switzerland) with a hot water bath Büchi B-480 Water Bath (Flawil, Switzerland) (Moazami et al., 2001; Zhou et al., 2012). The remains after evaporation of the solvent were extracted again with hexane (J. T. Baker) and filtered through a GF/F Whatman filter of 0.7 µm. Lipid content was determined gravimetrically.

F. Percentage of ethanol

The ethanol content in the samples was measured with a gas chromatograph Perkin Elmer Autosystem, with a column of HPLC grade ethanol Zebron FFAP-30m mark0-25min, detector temperature 250°C, injector temperature 30°C Column temperature 60ºC for 9min-10ºC/min 200ºC-20 min.

G. Theoretical calculation of biodiesel production

The biodiesel production was calculated theoretically based on the efficiency of the transesterification reaction (transformation of lipids in biodiesel) equivalent to 87.7 %, multiplied by the concentration of lipids extracted from the biomass of each microorganism (Sacristán et al., 2013)

H. Nutrient removal efficiency

To determine water quality and evaluate nutrient removal before and after the culture period, the total phosphorus content and nitrogen in form of nitrates, organic and ammonia, were analysed, as well as the chemical oxygen demand (COD). All analyses were performed following the protocols described in APHA (2005)

III. Results and Discucssion

A. Growth Chlorella vulgaris in the wastewater

In Figure 1 we can observe the residual water before and after the treatment with microalgae, where it can be clearly seen that the three effluents are excellent culture medium for *Chlorella vulgaris* without adding another nutrient.



Figure 1, Growth Chlorella vulgaris in ARCV, ARCH and ARAR at environmental temperature (28±2ºC), photoperiod (day/night), aeration 1 vvm

Chlorella vulgaris grows favourably under the conditions previously described, it is worth mentioning that in no case was any other nutrient added.

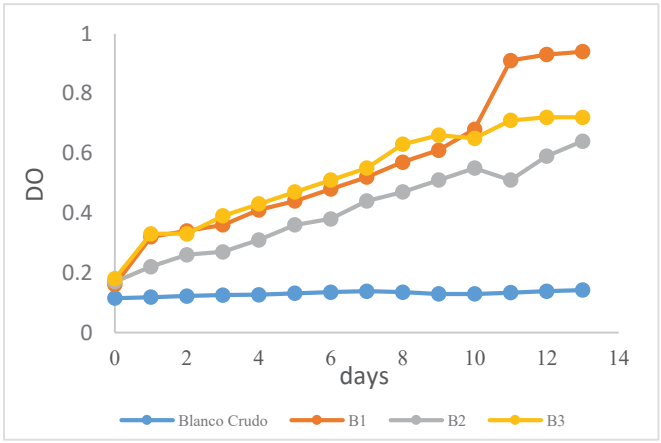


Figure 2. Growth kinetics of *Chlorella vulgaris* in the ARCV, ARAR, ARCH wastewater

In Figure 2 we can see that *Chlorella vulgaris* presents the same behaviour during the first hours of the culture, but from

day 12 the growth is greater in the ARCV, later in ARAR and finally in the ARCH. The maximum growth was reached at 14 days with 0.95, 0.72 and 0.6 respectively.

Wastewaters derived from municipal, agricultural and industrial activities potentially provide cost-effective and sustainable means of algal growth for biofuels. In addition, there is also potential for combining wastewater treatment by algae, such as nutrient removal, with biofuel production.

Table 1. Wastewater different composition (after primary treatment)

Wastewater	pH	NH_4^+(mgL^{-1})	PO_4^{3-}(mgL^{-1})	COD (mgL^{-1})
ARCN	8.5	425	12.5	150
ARCH	8.3	386	14.9	169
ARAR	8.2	222	11.5	120

As well as being high in nutrients, many wastewaters, particularly municipal and agricultural wastewaters, have signifi-cant aerobic bacterial populations which will generate CO_2 through respiration and which can be utilized by the microalgae (Munoz and Guieysse, 2006). Clarens et al. (2010) further modelled algal based biofuel production when coupled to three types of municipal and agricultural waste as sources for N and P [6,12].

Compared to physical and chemical treatment processes, algae based treatment can potentially achieve nutrient removal in a less expensive and ecologically safer way with the added benefits of resource recovery and recycling. Common nitrogen removal methods such as bacterial nitrification/denitrification remove the majority of the nitrogen as N_2 gas, whereas algal treatment retains useful nitrogen compounds in the biomass. Notwithstanding these benefits, acceptable nutrient levels in the effluent cannot be achieved without sufficient production and harvesting of the algae crop. Unfortunately, no current approach has been demonstrated to be simple and inexpensive enough for economical large-scale use with algae.

Based on algal cultivation for biofuel production alone is unlikely to be economically viable or provide a positive energy return. Dual-use microalgae cultivation for wastewater treatment coupled with biofuel generation is therefore an attractive option in terms of reducing the energy cost, GHG emissions, and the nutrient (fertiliser) and freshwater resource costs of biofuel generation from microalgae.

The high biomass productivity of wastewater-grown microalgae suggests that this cultivation method offers real potential as a viable means for biofuel generation and is likely to be one of many approaches used for the production of sustainable and renewable energy.

V. CONCLUSION

The three wastewater used proved to be excellent culture media for *C. vulgaris*; It's higher the growth obtained than in the C-30 reference medium.
The waters were treated and cleaned to be re-used as irrigation water.
The biomass of *C. vulgaris* has a high concentration of fatty acids for the biodfisel production

ACKNOWLEDGMENT

Salma Abigail López Domínguez is very grateful with CONACyT for the financial support via a postgraduate scholarship and with TESE-CINVESTAV-IPN for supplying the research facilities to develop this work.

NOMENCLATURE

Symbol	***Meaning***
ARCN	Waste water Ciervo de la Nacion, Mexico
ARCH	Waste water lago de Chapultepec, Mexico
ARAR	Wastewater lago de Aragon, Mexico
NH_4^+	Ammoniacal nitrogen
PO_4^{3-}	Total phosphorus
COD	Chemical oxygen demand

REFERENCES

[1] J.C. Pasqualino, M. Meneses, F. Castells, Life cycle assessment of urban wastewater reclamation and reuse alternatives, J. Ind. Ecol. 15 (2011) 49–63

[2] W. Mo, Q. Zhang, Can municipal wastewater treatment systems be carbon neutral?J.Environ.Manag.112 (2012) 360–367

[3] G. Houillon, O. Jolliet, Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis, J. Clean. Prod. 13 (2005) 287–299

[4] J.K. Pittman., A.P. Dean., O. Osundeko. The potencial of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. Biores. Technol 102 (2011)17-25

[5] L. Gouveia., S. Graca., C. Sousa., L. Ambrosano., B. Ribeiro., E.P. Botrel., P.C. Neto., A.F.Ferreira., C.M. Silva. Microalgae biomass production using wastewater:Treatment and costs Scale-up considerations Algal Research 16(2016) 167-176

[6] Munoz, R., Guieysse, B., 2006. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. Water Res. 40, 2799–2815

[7] Benemann, J.R., Oswald, W.J., 1996. Systems and Economic Analysis o Microalgae Ponds for Conversion of CO2 to Biomass. Department of Energy Pittsburgh Energy Technology Center Final Report, Grant No. DE-FG22-93PC93204.

[8] Benemann, J.R., Weissman, J.C., Koopman, B.L., Oswald, W.J., 1977. Energy production by microbial photosynthesis. Nature 268, 19–23.

[9] Bhatnagar, A., Bhatnagar, M., Chinnasamy, S., Das, K., 2010. *Chlorella minutissima* – a promising fuel alga for cultivation in municipal wastewaters. Appl. Biochem. Biotechnol. 161, 523–536.

[10] Chisti, Y., 2007. Biodiesel from microalgae. Biotechnol. Adv. 25, 294–306.

[11] Chisti, Y., 2008. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. Trends Biotechnol. 26, 126–131.

[12] Clarens, A.F., Resurreccion, E.P., White, M.A., Colosi, L.M., 2010. Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. Environ. Sci. Technol. 44, 1813–1819.

[13] M. Meneses, J.C. Pasqualino, F. Castells, Environmental assessment of urban wastewater reuse: treatment alternatives and applications, Chemosphere 81 (2010) 266–272,

[14] A. Hospido, T. Moreira, M. Martín, M. Rigola, G. Feijoo, Environmental evaluation of different treatment processes for sludge from urban wastewater treatments: anaerobic digestion versus thermal processes(10 pp) Int. J. Life Cycle Assess. 10 (2005) 336–345

[15] J. Nouri, K. Naddafi, R. Nabizadeh, M. Jafarinia, Energy recovery from wastewater treatment plant, Pak. J. Biol. Sci. 9 (2006) 3–6,

[16] W.J. Oswald, My sixty years in applied algology, J. Appl. Phycol. 15 (2003) 99–106

[17] F.B. Green, L.S. Bernstone, T.J. Lundquist, W.J. Oswald, Advanced integrated wastewater pond systems for nitrogen removal, Water Sci. Technol. 33 (1996) 207–217

[18] M.-O.P. Fortier, B.S.M. Sturm, Geographic analysis of the feasibility of collocating algal biomass production with wastewater treatment plants, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 11426–11434,

[19] C.T. Matos, M. Santos, B.P. Nobre, L. Gouveia, Nannochloropsis sp. biomass recovery by electro-coagulation for biodiesel and pigment production, Bioresour. Technol. 134 (2013) 219–226,

Theoretical-experimental analysis of ethanol production from saccraromyces under different conditions

L.M. Pérez-Montoya [a], A. R. Domínguez-Bocanegra [a], R. Aguilar-López [a]*

[a] Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Colonia San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México D.F., México. adomin@cinvestav.mx

***Abstract*. In this** work **we studied different environmental and nutritional conditions for the production of bioethanol from *Saccharomyces cerevisiae*. Aerobic condition, anaerobic condition and Crabtree effect using a bioreactor 3 liters total capacity with 2.5 liters volume operation. The results show that under anaerobic condition the maximum growth was 2.5 gL^{-1} with specific growth rate (μ) of 0.1 h^{-1} and 4.9 gL^{-1} ethanol production. Aerobic condition the maximum growth was 3.2 g /L with a μ = 0.12 h^{-1} and 3.2 gL^{-1} of ethanol production. While the Cabtree effect maximum growth was 4.0 gL^{-1} with a μ= 0.13 h^{-1} and 29.1 gL^{-1} of ethanol production.**

Keywords*— *Saccharomyces cerevisiae, aerobic condition, anaerobic condition, Cabtree effect

1. Introduction

Ethanol production from molasses and other starch containing product are existed since past. The world's present economy is highly dependent on various fossil energy sources such as oil, coal, natural gas, etc. These are being used for the production of fuel, electricity and other goods [1]. Excessive consumption of fossil fuels, particularly in large urban areas, has resulted in generation of high levels of pollution during the last few decades. The level of greenhouse gasses in the earth's atmosphere has drastically increased [2]. In this scenario, renewable sources might serve as an alternative. Wind, water, sun, biomass, geothermal heat can be the renewable sources for the energy industry whereas fuel production and the chemical industry may depend on biomass as an alternative source in the near future. The world bioethanol production in 2001 was 31 billion liters. It has grown to 39 billion liters in 2006 and is expected to reach 100 billion liters in 2015. Brazil and the USA are the two major ethanol producers accounting for 62% of the world production. Lignocellulosic materials are renewable, low cost and are abundantly available. It includes crop residues, grasses, sawdust, wood chips, etc. Ex-tensive research has been carried out on ethanol production from lignocellulosic in the past two decades. The aim of this study was the production of ethanol from cultures of *S. cerevisiae* under aerobic condition, anaerobic conditions and Crabtree effect with different concentrations of substrate in a bioreactor 3 liters.

II Metodology

Stage 1: Experimental analysis

A. Microorganism

Saccharomyces cerevisiae strain CDBB 790 was obtained from the Microbial Culture Collection of Mexican CINVESTAV-IPN.

B. Fermentation kinetics.

The experiments were carried out in batch bioreactors operated under aerobic condition, anaerobic conditions and Crabtree effect. The fermentation was carried out in a stirred tank bioreactor with 3 L of total capacity containing 2.5 L of YM medium [4] and 10% v/v inoculum in exponential growth phase of *Saccharomyces cerevisiae*. The operating conditions for each fermentation were: 1) aerobic fermentation (aeration 2 vvm, temperature 30 ± 2°C, pH =5, agitation 150 rpm and initial glucose concentration (So) of 10 gL^{-1}), 2) anaerobic fermentation (without air, temperature 30 ± 2°C, pH= 5, agitation 150 rpm and glucose concentration (So) = 10 gL^{-1}) and 3) fermentation Crabtree effect (aeration at saturation, temperature 30 ± 2°C, pH =5 and glucose concentration 20,40 and 60 gL^{-1}. Samples were taken at different times were determined and biomass (dry weight, cell number and optical density), substrate (DNS technique) and ethanol (GC) [4].

C. Dry weight determination

Culture samples of 2 ml taken from the cultured medium were centrifuged for 5 min at 3,500 g at room temperature in a model 5415 centrifuge (Brickman Instruments, N.Y.). The cell pellet was washed twice with 2 ml of distilled water and filtered through a 0.45-μm Millipore pre-weight filter. The filters containing the biomass were dried at 60°C for 24 h.

D. Growth determination

Yeast cell growth was measured daily by cell microscopic counting using an improved Neubauer hemocytometer (Proper Manufacturing Co. Inc., Long Island City, NY) and Absorbance was taken as in [12].

E. Sugar determination

The 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method of Miller [13] was used to determine residual reducing sugars in the culture media. A 1-ml sample was centrifuged at 3,500 g for 5 min, after which 1 ml of DNS reagent was added to the supernatant. The tubes were covered, heated to boiling point for 5 min and then immediately placed in an ice-bath for rapid cooling. Then, 8 ml of distilled water was added. The tubes were shaken using a vortex (model G-560; Scientific, N.Y.) for 5 min. A spectrophotometer, set at a wave-length of 575 nm, was employed for optical density measurement and the data were calibrated with a suitable standard reference curve to determine the glucose concentration of the samples.

F. Percentage of ethanol

The ethanol content in the samples was measured with a gas chromatograph Perkin Elmer Autosystem, with a column of HPLC grade ethanol Zebron FFAP-30m mark0-25min, detector temperature 250°C, injector temperature 30°C Column temperature 60ºC for 9min-10ºC/min 200ºC-20 min.

Stage 2: Evaluation of the model

G) Evaluation of the model

For the development of mathematical structures to become the desired kinetic model, we start with the consideration of the fermentative metabolic pathway of *Saccharomyces cerevisiae* reported in the literature by Barnett *et al*., 2005. From this route we proceed to perform mass balances corresponding to experimentally determined biochemical compounds (biomass, substrate and product), which are represented as a set of ordinary differential equations. The proposed model is of the phenomenological unstructured type, which considers a specific reaction rate of each experimentally determined metabolite or biochemical compound.

H) Simulation

Once the system of equations was generated and a set of experimental data, we proceeded to perform the parametric characterization that corresponds to finding the value of each of the adjustment constants using the Levenberg-Marquardt non-linear regression technique. This is done with simulations in Cherwell Scientific © ModelMaker® 3.0.3 software. To discriminate between the different sets of parameters generated, a global regression analysis was performed against the set of experimental data with which the adjustment was carried out.

III. Results and Discucssion

A. Growth Kinetics of S. cerevisiae under aerobic condition, anaerobic condition and Crabtree effect.

In the figures 1, 2 we can see when working under anaerobic conditions, a maximum growth of 2.5 gL^{-1} was achieved at 24 h with a specific growth rate (μ) of 0.10 h^{-1}. The consumption of the substrate was approximately 100% with a maximum ethanol production of 4.7 gL^{-1}. On the other hand, at aerobic conditions, a maximum growth of 3.2 gL^{-1} was reached at 24 h with a μ of 0.12 h^{-1}. The substrate consumption was 97% approx. And with a maximum ethanol production of 3.4 gL^{-1}. For the fermentation where the Crabtree effect is carried out, a growth of 3.8 gL^{-1} was reached at 24 h with a μ of 0.13 h^{-1}. The substrate consumption was approximately 80%, with a maximum ethanol production of 29.1 gL^{-1} see Fig.3

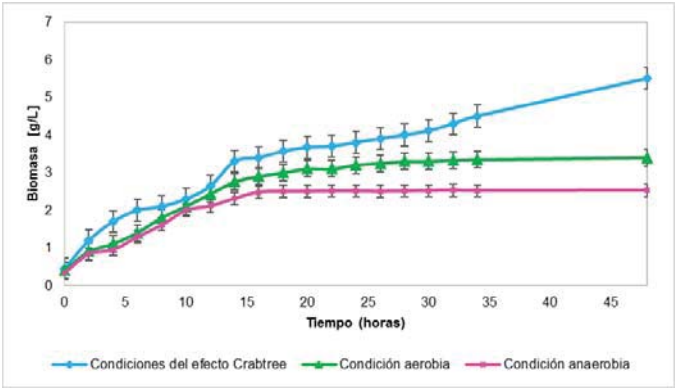


Figure 1. Growth kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* in Aerobic condition, anaerobic condition and Crabtree effect.

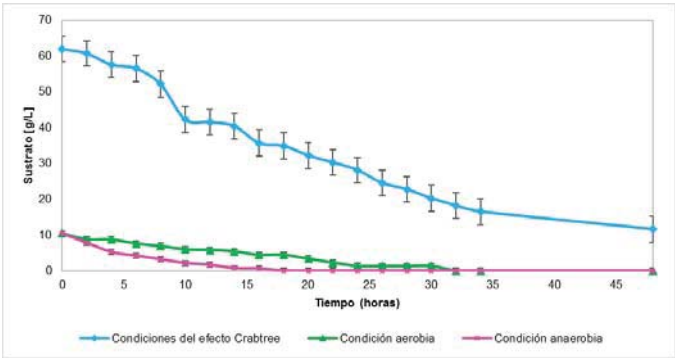


Figure 2. Kinetics of substrate consumption by *Saccharomyces cerevisiae* in different fermentation processes: aerobic, anaerobic, Crabtree effect.

In the literature it has been reported that in the aerobic fermentation processes, the maximum ethanol production has reached 12.8 gL^{-1} from a [So: 20 gL-1] (Kappeli et al., 1986) and for anaerobic fermentation processes, The maximum ethanol production has reached 4 gL^{-1} from a [So: 10 gL-1] (Domínguez et al., 2015)

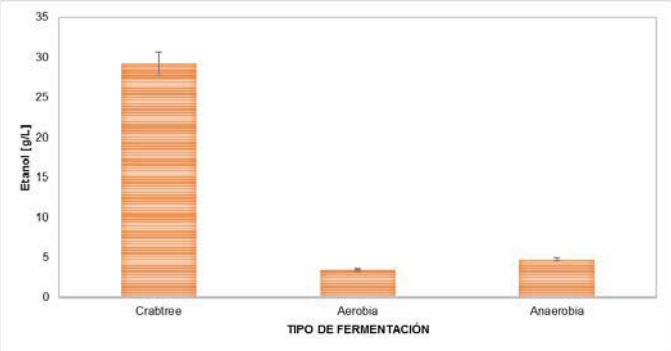


Figure 3. Ethanol production by *Sacharomyces cerevisiae*

B) Table 1. Kinetic parameters the different S. cerevisiae at 24h

Parameter	Aerobic	Anaerobic	Crabtree
$Y_{(x/s)}$	0.37	0.25	0.12
$Y_{(e/s)}$	0.39	0.45	0.49
$P_{x(24\ h)}$	0.13	0.10	0.16
$P_{e(24\ h)}$	0.14	0.20	1.21

In Table 1 we can see the maximum production of biomass and ethanol the *S. cerevisiae* at 24 h of cultivation is under the Cabtree effect reaching a productivity of 0.16 g biomass / Lh and 1.21 g ethanol / Lh. In the aerobic condition 0.13 g biomass / Lh and 0.14 g ethanol / Lh, aerobic condition 0.10 g biomass / Lh and 0.20 g ethanol / Lh,

It is shown that the production of ethanol under conditions of operation to induce the Crabtree effect is 85 to 88% higher than in the aerobic and anaerobic fermentation processes. Based on the above, a statistical analysis of ANOVA was performed, in which a value of p <0.05 (5.96x10-24) was obtained indicating that there is indeed a statistically significant difference in at least one of the Described above. With the statistical test of Tukey an index of significance was obtained for the process carried out under conditions Crabtree effect; and an index of significance b for the aerobic and anaerobic processes, which indicates that for the aerobic and anaerobic processes there is no statistically significant difference. However, for the process under the Crabtree effect there is a statistically marked difference in ethanol production.

The experimental development in the second stage consisted of analysing the growth kinetics of S. cerevisiae, the kinetics of substrate consumption and ethanol production in a range of initial concentrations of carbon source [So: 20, 40, 60 gL^{-1}], in order to find the best operating conditions where the highest ethanol production is achieved within this concentration threshold. In the experimental data, a maximum growth of 3.4 gL^{-1} at 24 h with a specific growth rate (μ) of 0.12 h-1 was observed at an initial glucose concentration of [20 gL-1] A maximum ethanol production of 10.8 gL^{-1}. On the other hand, at an initial glucose concentration of [40 gL^{-1}] a maximum growth of 3.6 gL^{-1} was achieved at 24 hours, at a rate of 0.12 h-1 and a maximum ethanol production of 16.5 gL^{-1}. Finally, at an initial glucose concentration of [60 gL-1] a maximum growth of 3.8 gL^{-1} was obtained at 24 h, a μ of 0.13 h-1 and a maximum ethanol production of 29.1 gL^{-1}

C)

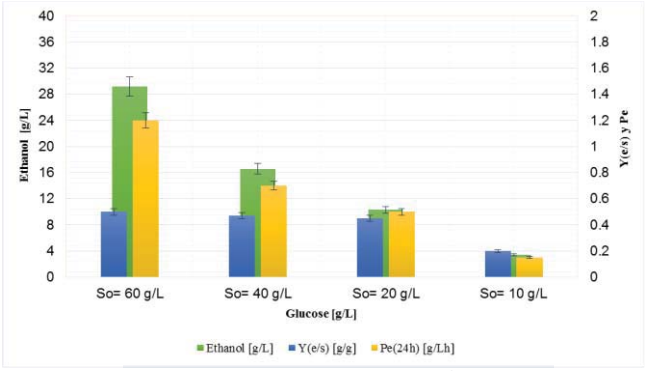


Figure 3. Ethanol production at 30 h fermentation

D)

TABLE I.

[S_o] gL^{-1}	10	20	10	10	40	60
Parameter	*Díaz, 2006*	*González, 2001*	*González et al., 1996*	*This work*		
$Y_{(x/s)}$ [gx/gg]	0.32	0.26	0.14	0.22	0.12	0.12
$Y_{(e/s)}$ [ge/gg]	0.40	0.20	0.44	0.46	0.47	0.49
$P_{x(30\ h)}$ gx/Lh]	0.10	0.12	0.17	0.14	0.15	0.16
$P_{e(30\ h)}$ [ge/Lh]	0.15	0.11	0.52	0.45	0.69	1.21

For the validity of the model and its possible extrapolation to various systems of ethanol production under the use of biochemically related strains, an in silico analysis was carried out under different initial conditions reported in the literature on the subject, with which the comparison was made Of the results predicted by the kinetic model constructed against experimental data of fermentations carried out under those conditions. It was proposed to characterize the performance of the model against experimental data obtained by Arellano et al. (2007), which initiates its fermentation at an initial substrate concentration of 60 gL-1 and an initial inoculum of 0.25 gL-1. The results of this comparison are presented below:

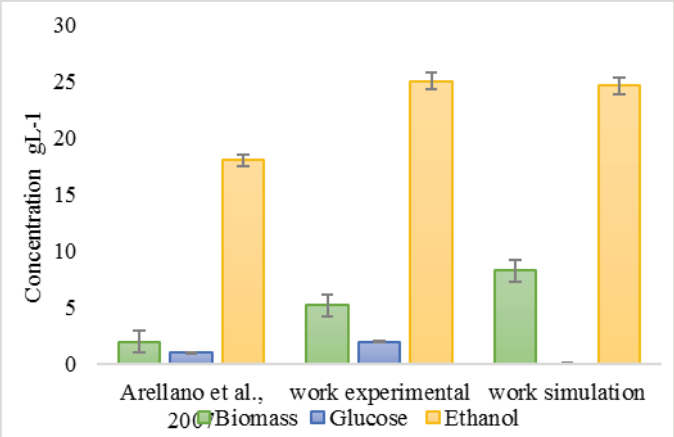


Figure 4. Ethanol production, biomass production, experimental and simulation

With respect to the Tukey statistical test, Figure 4 presents the comparison of equilibrium concentrations at batch rate at initial substrate concentrations of [60 gL-1] of experimental data obtained in this work, data simulated by the proposed model And experimental data reported by Arellano et al. (2007), where the data obtained by simulation using the phenomenological model present greater statistical similarity with the experimental data reported in this work than with the data reported in the literature; This is observed when presenting higher indexes of statistical significance with respect to experimental data reported in this work.

Conclusion

With the experimental development, it was possible to establish the operating conditions to which the Crabtree effect is presented. The presence of the metabolic phenomenon known as "Crabtree effect" was observed under the proposed initial glucose concentration threshold, with the initial glucose concentration of [60 gL-1] being the best ethanol yield.

The proposed mathematical model showed a good predictive capacity with respect to the experimental data. However, its evaluation at initial concentrations of glucose greater than [60 gL-1], allowed to observe that the model does not show reproducibility to conditions different to those worked to induce the Crabtree effect.

[1] G. Eason, B. Noble, and I.N. Sneddon, “On certain integrals of Lipschitz-Hankel type involving products of Bessel functions,” Phil. Trans. Roy. Soc. London, vol. A247, pp. 529-551, April 1955. (*references*)

[2] J. Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68-73.

[3] I.S. Jacobs and C.P. Bean, “Fine particles, thin films and exchange anisotropy,” in Magnetism, vol. III, G.T. Rado and H. Suhl, Eds. New York: Academic, 1963, pp. 271-350.

[4] K. Elissa, “Title of paper if known,” unpublished.

[5] R. Nicole, “Title of paper with only first word capitalized,” J. Name Stand. Abbrev., in press.

[6] Y. Yorozu, M. Hirano, K. Oka, and Y. Tagawa, “Electron spectroscopy studies on magneto-optical media and plastic substrate interface,” IEEE Transl. J. Magn. Japan, vol. 2, pp. 740-741, August 1987 [Digests 9th Annual Conf. Magnetics Japan, p. 301, 1982].

[7] M. Young, The Technical Writer’s Handbook. Mill Valley, CA: University Science, 1989.

La volatilidad del precio del petróleo en el mercado energético: Impactos y retos

Julieta Evangelina Sánchez Cano[1]
Facultad de Economía Contaduría y Administración.
Universidad Juárez del Estado de Durango
Victoria de Durango, México
julieta.san2009@ujed.mx

Resumen

En el siglo XXI estamos viviendo un cambio estructural y trascendental en los mercados de la energía liderados por cambios en la demanda y oferta de petróleo, caracterizados por la alta volatilidad de precios y por una sobreoferta acompañada de una caída en los precios del crudo desde el año 2014. Esto ha impactado fuertemente los mercados y principalmente a todos los productores y exportadores, lo que ha llevado a situaciones de crisis en varias economías. Los cambios estructurales a nivel productivo han marcado el tiempo presente, por un lado, la nueva producción de América del Norte y por otro, la creciente producción de la OPEP, han llegado a producir una sobreoferta de petróleo sin precedentes, lo que ha llevado a posteriores acuerdos para reducir la producción por parte del cartel la OPEP. Este documento ofrece un análisis económico de la situación mundial en el campo de la energía, la oferta, la demanda y la consecuente caída en los precios del petróleo. Narra la volatilidad del precio del petróleo ocasionada por la inestabilidad y la sobreproducción a nivel mundial de los últimos años y sus impactos en la economía actual.

Palabras clave: petróleo, oferta, demanda, volatilidad de precios.

Abstract

In the 21st century we are living a transcendental and structural change in the energy markets led by changes in the demand and supply of oil, characterized by the high volatility of prices and an oversupply that is accompanied by a fall in crude oil prices from the year 2014. This has strongly impacted the markets and especially to all the producers and exporters, which has led to crises in several economies. The structural changes to production level have marked this time, on the one hand, the new production of North America and on the other hand, increased OPEC production, have come to produce an oversupply of oil without precedent, which has led to subsequent agreements to reduce production by the OPEC cartel. This research examines the structural changes in the oil market, its price, production, supply and demand of the same, as well as its economic and social consequences.

Key words: oil supply, demand, price volatility.

I. INTRODUCCIÓN

En el siglo XXI estamos viviendo una revolución energética caracterizada por un cambio trascendental en los mercados de la energía. En cuanto a la oferta, se insertan nuevas potencias energéticas, los Estados Unidos de América se han posicionado actualmente como segundo productor mundial de petróleo gracias a la nueva producción proveniente de la fracturación hidráulica y la nueva tecnología para extracción de pozos profundos. De tal forma que América del Norte le está haciendo fuerte competencia al poder histórico que había tenido el grupo de los principales exportadores de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) que han producido cerca del 40% del crudo del mundo. En los últimos años todos los productores aumentaron a niveles máximos su producción de crudo, impactando fuertemente los niveles de oferta al alza y los precios a la baja.

Actualmente existe un problema de sobreoferta de petróleo en el mercado, sumado a una desaceleración económica mundial que disminuye la demanda de este insumo. La teoría económica indica que la solución para que aumente el precio en cualquier mercado es reducir la oferta, para una determinada demanda. Cabe resaltar que, durante algún tiempo, ningún productor quería ceder en reducir su oferta, ya que todos querían conservar su cuota de mercado o inclusive aumentarla si les fuera posible. Reducir la producción unilateralmente significa perder participación de mercado y nadie quiere perder su lugar en él. A partir del año 2014 los precios del petróleo caían aparejados de un aumento en la producción y seguían inundándose los mercados con más petróleo. Y esto castigaba tremendamente a las economías, principalmente a las que mayor dependencia tienen de los ingresos petroleros, generando enormes pérdidas económicas y quiebras generalizadas o fusiones de emergencia entre empresas.

Este documento ofrece un análisis económico de la situación mundial en el campo de la energía, la oferta, la demanda y la guerra de precios del petróleo, sus impactos en varias zonas económicas, los ganadores y perdedores y finalmente hace

[1] *Mis agradecimientos a Jose Uriel Flores Escobar por su valioso apoyo en esta investigación.*

recomendaciones para establecer una menor dependencia mediante un proceso revolucionario de formas de producción, circulación y consumo de energía.

El mercado petrolero 2014-2016

El sector energético es trascendental para la economía mundial, debido a la alta dependencia de los recursos provenientes de los hidrocarburos, ya que el patrón energético hace posible el desarrollo actual de producción y consumo con una dimensión dinámica para el siglo XXI. No obstante, aunque a nivel global se están llevando a cabo cambios en la matriz energética con energías renovables, en realidad la dependencia de los hidrocarburos continúa prevaleciendo.

En el siglo XXI estamos viviendo un cambio trascendental en los mercados de la energía liderados por cambios en la demanda y oferta de petróleo, caracterizados por la alta volatilidad de precios y por una sobreoferta acompañada de una caída en los precios del petróleo desde el año 2014. Por una parte, la caída del precio del petróleo ocasionó que los países productores de occidente vieran hundidas sus inversiones en nuevos campos petroleros de esquisto explotados con fracturación hidráulica, y los mismo ocurrió con las inversiones de aguas profundas que necesitan alta tecnología, con un precio bajo del petróleo no son costeables este tipo de inversiones y esto causa fuetes afectaciones a empresas productoras, perforadoras, y demás servicios ligados al petróleo. El barril barato mantuvo acorralados a varios países altamente dependientes de la venta de petróleo. El bajo precio del crudo limita el poder de muchos productores, entre ellos México, Brasil, Ecuador, Colombia, Venezuela[2], los países pertenecientes a la OPEP, todos ellos fuertemente dependientes de los recursos obtenidos con la exportación de crudo como materia prima principal en sus mercados exportadores; a mayor dependencia de los ingresos petroleros mayores serán los efectos para sus economías. Sumado a esto Rusia, también tuvo consecuencias, culpada debido a la guerra en Ucrania, y castigada por las sanciones internacionales y la fuga de capitales.

También se sumaron a este escenario, las fuertes presiones hacia Irán para la firma del pacto nuclear con Washington a cambio de un alivio en las sanciones que lo aquejaban económicamente. Muchos especialistas de los mercados del petróleo consideran que el precio se estabilizará a la baja aproximadamente en 50 dólares. Si esto ocurre y el barril de petróleo se mantuviera en 50 dólares durante un año, los ingresos de los miembros de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) descenderían en 590.000 millones de dólares, por lo que, si consideráramos un precio aún más bajo de 30 dólares por barril, los ingresos de las economías petroleras descenderían aún más poniendo en riesgo su gasto público. Por otro lado, los países consumidores que se benefician con los bajos precios de los combustibles acumulan más dinero en sus finanzas y tienen ahora un déficit menor gracias al ahorro que le representa comprar el petróleo barato.

Los conductores de Estados Unidos ahorrarían 230.000 millones en llenar el depósito de sus automóviles, las agencias comienzan a vender nuevamente camionetas y autos de gran consumo de combustible, lo que permite potenciar el consumo en otros sectores, y los 28 países europeos prevén crecer juntos por primera vez en ocho años gracias, en parte, al ahorro de comprar crudo barato (Levine, 2015).

La volatilidad del precio del petróleo ha sido ocasionada por la inestabilidad y agravada por la sobreproducción a nivel mundial. Esto debido a que el auge productivo de petróleo de esquisto en los Estados Unidos está produciendo cantidades récord de petróleo nuevo, provocando una sobreoferta, lo que presiona aún más hacia la baja de precios, hacia niveles que amenazan con reducir las inversiones y las futuras perforaciones. Los precios del crudo se hundieron un 30% entre el periodo que va de junio del 2014 a enero del 2015, debido a la bonanza de la producción de esquisto en Estados Unidos y a un crecimiento económico más lento en China y Europa. Al no reducirse la producción, se mantienen el excedente de barriles en el mercado, lo cual hace que el barril sea más barato.

La actual sobreexplotación petrolera ejerce impactos de dos formas, por una parte, una fuerte presión económica y por otra una intensa presión medioambiental en el planeta, lo que nos hace reflexionar sobre las formas de producción y explotación de energía alrededor del mundo. La diversificación de la economía aun fuertemente dependiente del petróleo es clave para la construcción de nuevas alternativas de producción. Esto implica nuevas formas de gobernanza mundial para reducir por un lado la sobreexplotación petrolera y por el otro el consumo despilfarrador de energía. Este documento ofrece un análisis económico de la situación mundial en el campo de la energía, la oferta, la demanda y la guerra de precios, sus impactos en varias zonas económicas y en el sector las energías renovables y finalmente recomienda principalmente modificar la matriz energética mediante un proceso revolucionario de formas de producción, circulación y consumo de energía. Específicamente se debe evitar la sobreexplotación petrolera, y apostar hacia la transición energética, lo cual debe ir acompañado por una disminución y cambios en los patrones de consumo energético y un acceso descentralizado y justo a la energía.

II. ESTADO DEL ARTE.

1. Energía bajo el patrón de los hidrocarburos: oferta y demanda.

A partir del petróleo la humanidad utilizó de forma intensiva las fuentes altamente condensadas de energía, la expansión y desarrollo económico a nivel global tuvieron un crecimiento

[2] En el terreno latinoamericano Venezuela es el gran perdedor, cuyo petróleo representa un 95% de sus exportaciones.

como nunca antes. Los combustibles fósiles constituyeron para el año 2008 el 81.03 por ciento de la energía primaria total mundial según la agencia internacional de energía (2010). Actualmente, la mayor parte del petróleo es empleado en el transporte y el resto se dedica a la generación de electricidad y la petroquímica. En cuanto al carbón la mitad de lo obtenido se utiliza en la generación de energía eléctrica y el resto se utiliza en labores industriales y domésticas. El gas se emplea principalmente en la generación de electricidad y también en actividades industriales de comercio y labores domésticas (Delgado, 2011).

En la actualidad tanto el desarrollo, como el crecimiento económico a nivel global se encuentran fundamentados en el patrón energético centrado esencialmente en los combustibles fósiles siendo el petróleo el de mayor utilización. Los precios del petróleo gobiernan las economías e influyen en todos los procesos económicos a nivel mundial.

El destino principal de los combustibles fósiles es el siguiente:

1. Generación de energía calórica.
2. Generación de energía eléctrica.
3. Motores de combustión interna.

La demanda de estos tres implica cada vez una mayor cantidad de energía generada. Ante ello, existen fuertes presiones por una mayor generación de energía por lo que la producción de carbón, gas, petróleo, energía nuclear han crecido intensamente. En los últimos 35 años las energías renovables han aumentado participando con el 10 por ciento de energía primaria mundial (Agencia Internacional de Energía (AIE), 2010). Destacando que este 10 por ciento a lo largo de 35 años es en realidad un crecimiento lento, lo que nos indica que parte de la política energética global sigue priorizando la obtención de energía fósil y nuclear.

El ritmo de extracción del petróleo actualmente sigue creciendo, no obstante, aunque muchos de los pozos petroleros más productivos han llegado a su punto máximo de producción también llamado zenit o peak oil. Durante muchos años se habló del zenit de la producción petrolera. No obstante, las nuevas extracciones de hidrocarburos provenientes de arenas bituminosas y aguas ultra profundas parecerían contradecir dichas afirmaciones.

En cuanto a la demanda, debe resaltarse que el consumo energético a nivel mundial continua en aumento. Según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía, se espera que la demanda energética mundial se incremente en un 70 por ciento de aquí al año 2035 y donde China, la India[3] y el Medio Oriente en particular representarán cerca del 60 por ciento de este incremento, y el 90 por ciento del incremento de la demanda mundial de energía procederá de países ajenos a la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos (OCDE) (AIE, 2012a).

En cuanto a la oferta de petróleo, dentro del grupo de los principales exportadores, se encuentran 11 países de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) que producen cerca del 40% del crudo del mundo. Arabia Saudita produce 11,5 millones de barriles al día. Irán 3,5 millones. Nigeria, 2,3 millones. Además de la OPEP. Otro gran productor es Rusia quien produce más de 10 millones de barriles al día. Brasil y Argentina que forman parte de los productores de hidrocarburos desde hace pocos años (CEPAL, 2015).

La OPEP sigue teniendo un fuerte poder como fijador de cuotas de producción a nivel interno y ello influye fuertemente los precios del barril. Una prueba de ello es que en noviembre del 2014, al conocerse la medida de que la OPEP no cedería en reducir su producción, inmediatamente el precio del petróleo de referencia Brent bajó tres dólares y cayó para entonces al nivel más bajo desde agosto de 2010, marcando US$75. El rublo perdió 0,4% frente al dólar, cerrando en 47.60 como una respuesta clara de la economía rusa al resultado de Viena (García, 2014). Además, la decisión de la OPEP de no reducir su producción representa una guerra de precios fuera de la OPEP y una lucha al interior entre sus miembros, ya que algunos de ellos como Venezuela e Irán tienen como resultado mayor presión económica y de ingresos ante esta situación.

La teoría económica indica que la solución para que aumente el precio en cualquier mercado es reducir la oferta[4] para una determinada demanda. Principalmente porque actualmente existe un problema de sobreoferta de petróleo en el mercado, sumado a una desaceleración económica mundial que disminuye la demanda de este insumo. Además, ningún productor quiere ceder en reducir su oferta, todos quisieran conservar su cuota de mercado o inclusive aumentarla si les fuera posible. Reducir la producción unilateralmente significaría perder participación de mercado y nadie quiere perder su lugar en él. Principalmente hay resistencia de la OPEP, que representa un tercio de la producción mundial de crudo, ya que si cede unilateralmente entonces estaría cediendo el mercado a la nueva producción de petróleo proveniente del esquisto en Estados Unidos.

Existen dos factores que están caracterizando la situación energética mundial y esta guerra de precios:

> El primer factor a tomar en cuenta es que la nueva oferta y producción procedente de la fracturación hidráulica estadounidense está poniendo presión a la industria internacional. El país ha pasado del gran comprador a reducir en un 60 por ciento sus importaciones de energía, gracias a que ha aumentado su

[3] China e india representarán la mitad del incremento mundial de energía (AIE, 2012a)

[4] En otros casos la opción podría ser aumentar la demanda, pero esta disminuido con varios países en crisis económica o al punto de la recesión.

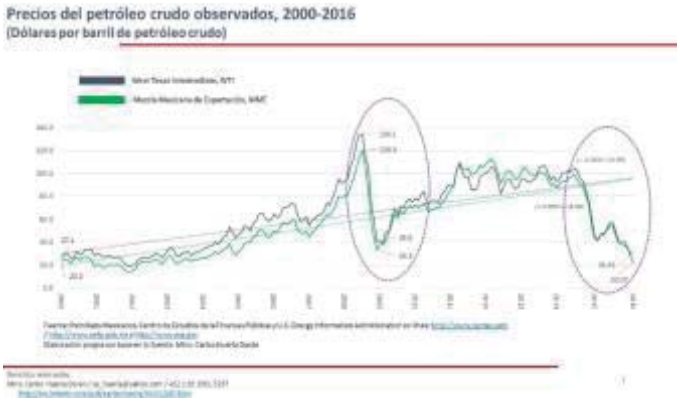
producción de hidrocarburos a niveles históricos, lo que está impactando y cambiando el panorama económico mundial.

El segundo factor que caracteriza esta guerra de precios del crudo es que Arabia Saudita y Estados Unidos no pretenden relajar sus cuotas de producción, sino por el contrario, las podrían aumentar. Estados Unidos actualmente se consolida como el tercer productor de petróleo en el mundo con un volumen de producción de 9.1 millones de barriles diarios (mbd), sólo detrás de Arabia Saudita y Rusia, número uno y dos del mundo, que bombean 10.1 y 9.6 millones, respectivamente en la actualidad. Estos tres países producen el 31 por ciento del total de la demanda mundial que se calcula es de 92 millones de barriles diarios.

En el año 2014, los precios del crudo se hundieron casi un 50 por ciento, siendo este el mayor descenso registrado hasta entonces desde la crisis financiera del 2008, debido al exceso de oferta de crudo estimada por Qatar en 2 millones de barriles al día. Al 12 de enero del 2015, el precio del WTI ha perdido un 13.5 por ciento desde el comienzo del año y es el más bajo desde el 21 de abril de 2009, cuando los futuros del crudo de Texas cerraron con un valor de 46.07 dólares el barril (El Financiero, 2015a). Con una sobreoferta de más de 2 millones de barriles diarios de petróleo y una demanda mundial debilitada por numerosos países en crisis, no se vislumbran cambios en el corto plazo para que el precio pueda recuperar los niveles de los años anteriores a la caída.

A enero del año 2015 los precios del petróleo Brent y WTI tenían ya siete semanas consecutivas a la baja debido a un creciente exceso de suministros de crudo en el mercado mundial. Los precios del crudo WTI y Brent cayeron a su nivel más bajo en más de cinco años y medio. La caída del precio del petróleo durante siete semanas consecutivas es derivada de un crecimiento aún mayor en la oferta de crudo. Los contratos cayeron por debajo de los 48 dólares después de que Goldman Sachs y Societe Generale redujeran sus pronósticos a corto plazo[5] y los productores del Golfo Pérsico siguen sin mostrar señales de que vayan a disminuir su producción. De no haber cambios Goldman Sachs y Societe Generale estiman que la caída de los precios puede forzar el cierre de las operaciones de crudo en Canadá y Estados Unidos.

En enero del 2015 la pérdida en el precio del Brent superó el 11 por ciento, por debajo de los 49 dólares por primera ocasión desde el 1 de abril de 2009; finalmente terminó en 50.11 dólares por barril (dpb). El WTI logró reducir la pérdida semanal, cayó 8.22 por ciento y cerró en 48.36 dólares el barril, arriba de su mínimo de casi 6 años, en 47.93 dpb. La mezcla mexicana de petróleo acabó debajo de los 40 dólares, en 39.7 dpb, su nivel más bajo desde el 30 de marzo de 2009; en la semana cayó 11.40 por ciento, en el año cede 12.65 por ciento. El crudo árabe, que ejerce presión desde el otro lado del mundo, cerró en 45.91 dpb, con 12.02 por ciento a la baja, tiene su precio más bajo desde el 23 de marzo de 2009 (Bloomberg en El financiero, 13 de enero del 2015b)[6]. Y sin encontrar fondo y con expectativas cada día más negativas en el mercado petrolero y bajo intensa volatilidad, los precios de los hidrocarburos se fueron al precipicio en el mes de enero del 2016 y al 2 de febrero los crudos de referencia mundial, el WTI Crude cotizaron en 31.91 y el Brent en 35.15 dólares el barril (BOE Report, 2016).



Fuente: Carlos Huerta Durán/ce_huerta@yahoo.com con fuente de Petróleos Mexicanos, Centro de estudios de las Finanzas Públicas y U.S. Energy Information Administration en Línea: http://www.pemex.com /http//www.cefp.gob.mx y http://www.eia.gov

El aumento de la oferta de petróleo estadounidense y la demanda global debilitada están ocasionando que los precios continúen en picada, esto sumado al levantamiento de las sanciones comerciales a Irán, lo que aumentará la sobreoferta de petróleo, inundando aún más los mercados globales. De tal manera que la sobreoferta de petróleo está marcando la pauta de la realidad económica del tiempo presente, con todos sus efectos. La Administración de Información de Energía de los EE.UU. (2014) informó que los campos de EE.UU. añadieron

[5] Para ese año, el banco recortó su pronóstico del Brent a 50.40 dólares el barril desde 83.75 dólares y para el crudo estadounidense lo ubicó en 47.15 dólares el barril desde 73.75 dólares.
También, Societe Generale redujo su pronóstico para el WTI para este año a 51 dólares el barril desde 65 dólares, mientras que el crudo Brent promediará los 55 dólares por barril en el 2015, frente a una estimación anterior de 70 dólares. El contrato del crudo Brent del mar del Norte con entrega en febrero en el Intercontinental Exchange (ICE) de Londres cayó 2.68 dólares, equivalente al 5.3 por ciento, para terminar la sesión en 47.43 dólares el barril, su nivel de cierre más bajo desde el 16 de marzo de 2009. Los contratos futuros del WTI para entrega en febrero que cotizan en la bolsa Mercantil de Nueva York (Nymex), bajaron 2.29 dólares, o 4.7 por ciento respecto al cierre del viernes.

[6] Para mayor información consultar:
http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/commodities/saldo-semanal-mixto-en-materia-primas-sector-energetico-reporta-numeros-rojos.html

una cifra sin precedentes de 1,1 millones de barriles diarios de producción en el 2014 y producirán otros 963.000 mbd en el año 2015, elevando la producción a la mayor cantidad desde 1970. Ya en el mes de septiembre del 2014 se había batido el record con una producción de 8,7 millones de barriles diarios en lo que representaba la mayor cifra hasta el momento desde julio de 1986.

Los impactos de los precios del petróleo mucho más bajos se han hecho sentir en todo el mundo. Países que dependen del petróleo están tratando de contrarrestar los presupuestos a la baja. Las compañías petroleras están recortando la producción y los trabajadores. Mientras que los consumidores de algunos países pueden disfrutar de precios más bajos de la gasolina, en otros lugares los consumidores están pagando precios más altos del combustible debido a los impuestos que cobran algunos gobiernos ante la falta de presupuesto por la menor obtención de los recursos petroleros de los que dependen para financiarse.

Con los precios del petróleo por debajo de los 80 dólares se vuelven incosteables las extracciones por fracturación hidráulica por lo que este tipo de inversiones se vuelven cada vez más riesgosas, y esto la OPEP lo sabe muy bien. Los precios de extracción de los campos domésticos de Dakota del Norte ya son incosteables, aún más cuando el transporte del crudo hacia las refinerías eleva aún más los costos. Y si los precios de petróleo continúan derrumbándose lograrán una desaceleración de la producción de petróleo de esquisto en Estados Unidos. El petróleo de esquisto es muy costoso de extraer (entre $ 50 a $ 100 el barril) comparado con el costo de producción de un barril de petróleo convencional en Oriente Medio o Norte de África que es de $ 10 a $ 25 por barril. Esto ejerce fuertes presiones en los inversionistas ya que el petróleo por fracturación hidráulica sólo es viable a precios altos para el petróleo. No cabe duda que hemos entrado en una guerra de sobreproducción y precios por el dominio del mercado mundial de hidrocarburos.

En contraparte, el mercado de esquisto también continuó incrementando la sobreoferta desde hace años. En cuanto al gas shale proveniente de las rocas de esquisto de los Estados Unidos se tuvo una nueva producción máxima en el año 2012, lo que hizo disminuir los precios en 86 por ciento en el mes abril de 2012, comparados con los precios más altos del año 2008. Los precios alcanzaron un máximo de 15,78 dólares por millón de unidades térmicas británicas en 2005 y cayó a un mínimo en 2012. No obstante, el impacto en el mercado global fue menor que el del petróleo, debido a que en el mercado mundial existe una mayor dependencia petrolera que gasera, además de que el petróleo tiene características de mayor versatilidad de utilización y de transporte, en comparación con el gas que tiene que ser congelado antes de ser transportado.

La perforación horizontal y la fractura hidráulica en la roca de esquistos subterránea aumentaron la producción un 66 por ciento en los últimos cinco años. Las exportaciones, hasta entonces limitadas por ley, alcanzaron un récord de 502 mil barriles diarios en noviembre del 2015 (AIE, 2015). De tal forma que la mayor producción de Estados Unidos y las exportaciones libias y de Irán están contribuyendo aún más a la sobreoferta mundial. Esto frente a la desaceleración de la demanda de hidrocarburos que es atribuida a la desaceleración del crecimiento económico en China y Europa[7].

Los EE.UU. también han tenido sus estrategias internas para tratar el gas de lulita excedente para la exportación, licuando el gas en cuatro nuevas instalaciones recién aprobadas. En el mediano plazo tendrá que ablandar sus reglas que prohíben la exportación de crudo y gasolina para poder gestionar de manera adecuada sus excedentes si este país llega a ser autosuficiente como promete serlo en un periodo de cuatro años.

Con el precio del Brent en 40 dólares la producción de esquisto automáticamente se reduciría a 1.5 millones de barriles diarios, por la baja rentabilidad de la producción. Muchas empresas estadounidenses de fracking seguirán extrayendo a pérdida porque tienen deudas que pagar: unos 200 mil millones de dólares de deuda total, comparables con las necesidades financieras de las compañías energéticas estatales de Rusia. “El problema de las empresas de fracking de los Estados Unidos es que es imposible refinanciar esas deudas si están perdiendo dinero. En algún momento, si los precios siguen bajos, las compañías más apalancadas se irán a pique y las más exitosas no podrán hacerse cargo de ellas porque no tendrán ni el efectivo ni la confianza de los inversores que las ayudaría a conseguir financiamiento para sus deudas”. (Goldman Sachs en El financiero, 2015d).

En cuanto a los sauditas y los Emiratos Árabes Unidos, ellos seguirán produciendo, ya que tienen la ventaja de costos de producción bajos y con 40 dólares los barriles de crudo aún tienen margen de ganancia y poder de presión a la baja, además de que son países y no empresas. Siguen teniendo presupuestos que financiar y carecen de un reemplazo para el petróleo como fuente de reservas internacionales. El problema será para todos los países exportadores que dependen fuertemente de sus recursos petroleros para la estabilidad de su economía y su gasto público. Rusia es mucho más vulnerable, pese a ser un gran productor mundial de petróleo junto con Estados Unidos y Arabia Saudita.

El precio del petróleo es más bien inelástico a los cambios de corto plazo de la oferta y la demanda debido a que su situación dependerá de las reacciones del mercado. Si la sobreoferta continúa y el bajo precio del crudo se prolonga, existirán escenarios como olas de quiebras en la industria

[7] La historia se repite, los EE.UU. tuvieron un auge petrolero nacional en la década de los 80’s, tras el embargo árabe. El embargo terminó cuando nuevos suministros entraron al mercado. Históricamente los precios cayeron a US $ 9.95 por barril en abril de 1986 desde 32,35 dólares el mes de agosto del año 1985, y la media anual de precios de petróleo se mantuvo por debajo de 30 dólares el barril hasta el año 2000.

estadounidense del esquisto, lo que podría reducir la producción y haría subir el precio del petróleo. Sin embargo, la cuestión de que esto ocurrirá tarde o temprano, cuando exactamente, es por ahora impredecible, lo cual también afectará a los bancos que tienen prestamos con las empresas petroleras quienes a su vez tendrán cada vez más problemas para cumplir sus compromisos financieros. Otro escenario es que algunas de las empresas logran fusiones en la industria estadounidense del esquisto, lo que actualmente ya empieza a suceder. Esto fortalece a las empresas, pero alargaría la guerra de precios generando fuertes dificultades presupuestales a varios países de la OPEP[8], y a países como Rusia, México, Ecuador, Colombia, Venezuela, Irán y Noruega. También existe la fuerte resistencia de los Estados Unidos a disminuir su producción y a mantener sus inversiones de esquisto ya que con esto ha logrado la recuperación económica y ha generado una buena cantidad de empleos. No cederá fácilmente sabiendo que esta forma de producción ha contribuido sustancialmente a sacar a este país de la crisis económica, por lo que otro escenario sería que los EE.UU. rescataran o subsidiaran temporalmente a los productores de esquisto.

2. Situación de la OPEP

En cuanto a la producción, la Organización de Países Exportadores de Petróleo decidió mantener su cupo colectivo en los 30 millones de barriles por día en una reunión mantenida el 27 de noviembre del 2014 en Viena. La producción promedió los 30.24 millones de barriles por día en diciembre de ese mismo año. La producción de crudo de los Estados Unidos fue de 9.13 millones de barriles en los siete días hasta el 2 de enero del 2015 luego de llegar a 9.14 millones tres semanas antes, el nivel más alto según datos semanales de la Administración de Información sobre Energía desde 1983. Las reservas eran de 382,4 millones de barriles a 2 de enero[9].

Existen estimaciones de que hay un excedente de 2 millones de barriles diarios en el mercado mundial. Por este motivo, si no se generan cambios en la producción en el corto plazo tampoco se darán cambios positivos en los precios y continuará la tendencia a la baja de los precios del petróleo en el corto plazo. Sumado a que la volatilidad de los precios del petróleo está generando fuertes cambios en el mercado energético, América del Norte está actuando cada vez más como un mercado integrado. Estados Unidos promete dejar en el pasado su estatus como importador neto de petróleo, ya que está disminuyendo su dependencia de la compra de petróleo al extranjero. También está abasteciendo sus necesidades de este recurso con su nueva producción de hidrocarburos de esquisto, lo que además está generando una sobreoferta internacional del recurso. La relativa riqueza de recursos procedentes de los hidrocarburos en América del Norte está revolucionando los mercados internacionales. EE.UU. está recuperando su ritmo de crecimiento económico gracias a sus nuevos niveles de producción de petróleo y gas provenientes de lutitas lo que genera que recupere su competitividad y reduzca costos con energía eléctrica barata para su industria.

No obstante, los impactos debidos al bajo precio del petróleo se agudizan, las compañías petroleras están reaccionando y empiezan a rescindir contratos con equipos de perforación y reducir la búsqueda de nuevos pozos petrolíferos. Exploradoras, refinerías y compañías comercializadoras están reaccionando de la misma manera. Las empresas productoras están dejando ociosa la mayor cantidad de torres desde 1991 y algunas pagaron para cancelar contratos de equipos de perforación. Las compañías buscan más coberturas y exploran menos ante nuevas caídas en los precios de crudo dadas las afirmaciones de Arabia Saudita, Emiratos Árabes Unidos y Kuwait quienes reiteran que no reducirán la producción para frenar la caída. La caída de los precios del petróleo conduce a una marcada desaceleración en la exploración y producción petrolera. Esta desaceleración podría frenar el crecimiento económico de todos los países y economías dependientes de la producción petrolera. Aunque podría darse que la baja del precio en los combustibles podría dar impulso económico a los automovilistas y a industrias como el transporte y algunas ramas de fabricación.

El precio en la caída del petróleo representa desafíos importantes para los principales exportadores a nivel mundial, los cuales sufrirían impactos adversos al debilitarse las perspectivas de crecimiento y su posición fiscal y externa. Los bajos precios ponen en riesgo proyectos de inversión en fuentes no convencionales de crudo, como petróleo de esquisto, arenas bituminosas o en aguas profundas, especialmente en países como México, Brasil, Canadá y Estados Unidos (Banco Mundial, 2015).

La fortaleza del dólar y los conflictos en algunos países productores, que podrían aminorar su producción, son algunos de los factores que están influyendo en un mercado petrolero volátil. Cuando Arabia Saudita subió los precios oficiales de su petróleo de forma estratégica en 1,4 dólares por barril para la distribución a Asia y un dólar para su distribución a los Estados Unidos, con ello parecía indicar que la estabilización de los precios estaría próxima. No obstante, esto fue sólo una ilusión y en la primera semana de marzo del 2015 el petróleo trataba infructuosamente de defender los niveles de entre los 50 y los 60 dólares y desde entonces los precios siguen cayendo[10] (Alameda, 2015).

[8] Halliburton y Baker Hughes, que están menos expuestos a los mercados internacionales, se están fusionando en un acuerdo por 35 mil millones de dólares, que incrementaría su negocio en Norteamérica.

[9] Mayor información en la página del Financiero consultada en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/petroleras-apuestan-a-caida-de-precios-ante-firmeza-de-la-opep.html

[10] En palabras del director de riesgo de Mitsubishi, Tony Nunan, subraya que "esto es un signo de que los precios han tocado suelo, porque significa que Arabia Saudí tiene confianza en un incremento de los precios sin tener miedo a perder su cuota de mercado".

El mercado petrolífero muestra etapas sumamente volátiles, y la muestra más evidente se observó el 28 de enero del 2015 cuando el barril de WTI se cotizó en US$44,45. Pero cuatro días después, la cotización de ese energético llegó a un precio máximo de US$54.24, lo que supone un ascenso de 22% en ese periodo. En lo que respecta al crudo tipo Brent, su escala más baja fue el 13 de enero del mismo año, cuando cerró en US$46,59, pero en un poco más de medio mes, el precio llego hasta US$56,98, lo que supone un rendimiento de 22,3%. Esta fuerte reacción al alza de los precios del petróleo fue una respuesta del mercado hacia los cierres de plataformas petroleras y a la reducción de los presupuestos de gasto en capital de las grandes compañías energéticas (América Economía, 2015a).

Otra de las situaciones que está afectando los precios del petróleo es la situación de los mercados emergentes como China, en los que se está dando una desaceleración de sus economías. Los gobiernos que de forma estratégica tienen contratación de coberturas petroleras, tuvieron menores afectaciones para los primeros meses del año 2015. La fuerte caída en los precios del petróleo reduce los ingresos de todos los países y empresas productoras, y la reducción en las inversiones petroleras, se han visto durante todo el 2015 y 2016. En el año 2015 en Europa, la guerra de precios impactó positivamente sus economías especialmente en España y Alemania. Con ello se dio el regreso a los números macroeconómicos positivos en distintas regiones del planeta. Sin embargo, a inicios del año 2016 estas economías europeas comienzan ya a tener problemas, la banca europea cotizada ha perdido prácticamente una cuarta parte de su valor. Todo ello debido al aumento de la incertidumbre por los problemas económicos de la economía china, junto con la extrema volatilidad y descenso continuado de los precios del crudo, lo que ha generado el desplome bursátil nunca antes visto en un arranque de año (El país, 2016). Otra de las preguntas estratégicas es ¿Qué pasará en el 2016 en los principales bancos centrales del mundo? La respuesta es que se implementará una política monetaria muy distinta y las divisas reflejan una debilidad frente al dólar.

Las empresas de perforación y de servicios son ahora también grandes perdedores. Cuando el precio del petróleo estaba alto, muchos empresarios vieron oportunidades de inversión en el sector energético y apostaron a invertir; años antes nadie se esperaba que hubiera un desplome del precio del petróleo. El menor precio del barril de petróleo genera una caída en la demanda por servicios de perforación. En el mercado el desplome en los precios de los principales crudos orilla a las empresas a renegociar contratos o incluso a prescindir de plataformas, debido a que el mercado tiene una sobreoferta de ellas. En Estados Unidos, por ejemplo, se desocuparon 77 plataformas entre diciembre del 2014 y el 5 de enero del 2015. Además de forma acumulada dejaron de operar 119 plataformas, entre septiembre y la primera semana de enero del 2015, de acuerdo con datos del perforador Baker Hughes. En el caso de las petroleras internacionales los planes del número de pozos a perforar también están en revisión. “Un precio bajo indica una caída en la demanda de perforación, que se traduce en una menor contratación de plataformas y servicios, que finalmente significa un menor costo de renta diario”.

Aunque los precios de la gasolina a la baja no es una regla generalizada, la reducción del precio del barril de petróleo permitió que en países como: Estados Unidos, Gran Bretaña, Canadá, Francia, Alemania, Italia y Japón se observara una reducción de 14.2 por ciento, al pasar de un promedio de 1.76 dólares por litro al cierre del 2013 a 1.51 dólares al 2 de diciembre del 2014. Corea del Sur también se ha beneficiado de la reciente baja en los precios del crudo ya que, a inicios del año 2014, el litro estaba en 1.80 dólares. Hasta el primer fin de semana de diciembre se estimó que el litro de gasolina era de 1.53 dólares, su nivel más bajo de los últimos seis años (El Financiero, 2014).

Sin embargo, es importante mencionar que la caída del precio del petróleo no necesariamente implica una caída en los precios de la gasolina. Esto es debido a la composición del precio del combustible: el precio del crudo es sólo una parte de lo que pagan por cada litro de gasolina, ya que, además de la materia prima del petróleo, la gasolina incluye el coste de refinado y transformación, así como un elevado porcentaje de impuestos. Los precios de la gasolina están sujetos al efecto cohete-pluma que significa que las gasolineras trasladan las subidas como un cohete, pero las bajadas se reflejan con la velocidad de caída de una pluma (Sánchez, 2014).

Desde otro punto económico, la curva del futuro del petróleo es positiva, esto, porque el barril se ha estado cotizando más caro si se entrega en el futuro en vez de venderlo en el mercado spot o diario, donde se cotiza más barato. Esta situación es un incentivo para que las petroleras prefieran acumular más crudo en stocks con el fin de entregarlo en el futuro a un mejor precio en vez de venderlo en el mercado spot, donde ganaría menos. Entonces, si nos atenemos a la ley de la oferta y la demanda, la irónica alza en las cotizaciones del crudo en varias de las jornadas es posiblemente una reacción de los bulls o inversionistas alcistas que será aprovechada para vender a un mejor precio, para que los bears o bajistas dejen de beneficiarse del mercado (América Economía, 2015a). De tal forma que otros ganadores son las empresas que tienen tanques de almacenamiento ya que hay empresas, refinadores y operadores que están guardando petróleo esperando que los precios vuelvan a subir. Ganan almacenando petróleo que compran a precio bajo para venderlo en el futuro a precio más alto. Europa también tiene almacenamiento en tanques de petróleo crudo con capacidad para 85,6 millones de barriles.

Otras beneficiadas de esta situación son algunas compañías de cobertura de riesgos por combustible esto es debido a que los precios están bajando y, por tanto, las empresas que pagaron esos contratos no activarán los seguros, lo que beneficia a las firmas que los emitieron. Esto se explica de la siguiente manera: en las industrias en las que el precio del petróleo es clave, como

en la industria aérea, es habitual la existencia de seguros o coberturas, que las empresas contratan para que, si el precio se dispara, tengan al menos un porcentaje de esa subida cubierto. Entonces tenemos todos los seguros no cobrados de las aerolíneas aseguradas de esta forma.

El abaratamiento del precio del petróleo también es positivo para muchos países importadores y que producen electricidad a base de este. Cuando la electricidad se abarata es positivo para las Empresas industriales ya que la factura energética les representa parte de sus costos esenciales y su abaratamiento es un elemento básico de competitividad frente a otros países. Además, no sólo se tiene el beneficio en la factura electrónica, sino que el petróleo se usa como materia prima de multitud de productos industriales.

3. Los Perdedores.

La racha de caída del precio del petróleo representa una fuerte presión para las cuentas públicas de los gobiernos exportadores de crudo, algunos de ellos como Venezuela, México, Irán y Ecuador entre otros, se ven afectados. América tiene la segunda reserva de hidrocarburos más grande del mundo después de medio oriente, por lo que la caída de precios del crudo representa una preocupación e incertidumbre para los países productores de la región, entre ellos grandes productores como Estados Unidos, Canadá, Venezuela, México, Brasil, Colombia, Argentina, y Ecuador, quienes con los bajos precios del petróleo terminan siendo grandes perdedores. Varios países americanos son vulnerables ante esta situación, el impacto en sus economías varía dependiendo de su manejo macroeconómico y de cuán importante es el petróleo en cuanto a la participación de su PIB y en su producción general y que tan alta es la dependencia de este recurso para sus finanzas públicas.

Arabia Saudita es el peso pesado de la OPEP, y su posición ha sido clara sobre permitir un sobreabastecimiento de petróleo en el mercado para desacelerar la producción de petróleo proveniente de fracturación hidráulica que lleva a cabo Estados Unidos y otros países. Este hecho ha empezado a surtir efecto sobre los productores rivales de la OPEP, incluyendo a los de América del Norte, quienes dejan de ser competitivos ante un precio del barril de petróleo de entre 60 y 80 dólares. Arabia Saudita es uno de los productores de petróleo más barato en el mundo, con costos de bombeo de sólo unos pocos dólares por barril, por lo que lleva ventaja contra las modernas técnicas de extracción de crudo desde formaciones rocosas, que están detrás del auge del petróleo de esquisto en Estados Unidos (América Economía, 2015c).

La principal incógnita es cuán resistentes serán las empresas petroleras con producción poco rentable tanto en Estados Unidos como en el resto del Mundo; esto nos dice que tendrán que hacerse cambios para que se adapten a los nuevos modelos de mercado. Se previó que la producción de petróleo de esquisto de Estados Unidos empezaría a decaer antes de la segunda mitad del 2015, lo que ha ocurrido y lo mismo está sucediendo con los pozos de aguas profundas de México. No obstante, en el caso de los Estados Unidos se siguen extrayendo más de nueve millones de barriles al día, algo que ha sucedido de manera ininterrumpida situándose en máximos de producción de más de tres décadas. La Administración de Información de Energía de Estados Unidos dio datos de la producción diaria por 9.31 millones en el año 2015, cifras que coinciden con una demanda que permanece débil debido a la desaceleración de China y los países emergentes, además del estancamiento europeo y la recesión en Japón. En consecuencia a esto, se sigue evidenciando una sobreproducción creciente de barriles de petróleo cuyo exceso se acumula en más centros de almacenamiento (América Economía, 2015a).

La sobreoferta de crudo significa una acumulación acelerada de las existencias mundiales, que podría poner los precios del petróleo cada vez bajo más presión. De tal forma que, un largo período de precios del petróleo por debajo de US$30 puede ser difícil de soportar incluso para países ricos como Arabia Saudita, sin mencionar a los miembros más pobres y los tradicionalmente defensores de precios más altos dentro de la OPEP, como Venezuela, Argelia e Irán (América Economía, 2015c).

El valor del petróleo fue cayendo casi sin parar desde junio del 2014, es decir, año y medio de caída casi continua ha hecho que las compañías recorten gastos y que se desacelere la perforación en Estados Unidos, lo que eleva las expectativas de que se frene la producción en los países que no son parte de la OPEP. Esto quiere decir que los productores de petróleo de esquisto están conscientes de que los yacimientos petroleros típicos en las formaciones de esquisto tienen un declive anual de un 60 por ciento, y que las pérdidas solo pueden recuperarse perforando nuevos pozos (América Economía, 2015d). Pero esto se complica frente a la disminución de perforaciones por los altos costos y por una baja en los precios del crudo, por lo que se puede esperar que siga una caída en la producción durante todo el 2015 y 2016, lo que nos llevaría a una probable estabilización del precio de petróleo a la baja y una probable recuperación del precio a finales del 2017 y 2018.

La guerra de precios lleva a que la OPEP no pueda dar un pronóstico certero sobre el mercado petrolífero. Esto se ve reflejado en las declaraciones hechas en el reporte de febrero del 2015, donde la OPEP había elevado fuertemente su pronóstico para la demanda de su petróleo ante una menor perspectiva para los suministros fuera de la organización. Pero en su informe del mes de marzo del mismo año anuncio que no prevé más alzas en la demanda de su crudo en lo que restaría del 2015, por lo que recortaría ligeramente su proyección a 29,19 millones de bpd, y dejando sin cambios su estimado para el crecimiento de la demanda mundial para el 2015. El reporte confirmó que su producción declinó en febrero y proyectó un superávit global de suministros levemente inferior en el 2015, sin recortes en la producción de la OPEP u otros productores, logrando producir en febrero los 30,02 millones de bpd, con un

superávit de suministros de 830.000 bpd en el 2015 y de 2 millones de bpd en el primer semestre. Además, Arabia Saudita, siendo quien lidera la estrategia de la OPEP de no reducir la producción, reportó una leve caída de 40.000 bpd en la producción de febrero, a 9,64 millones de bpd (América Economía, 2015d).

Todas las empresas petroleras se enfrentan a problemas económicos, muchas de ellas están intentando la reestructuración y cambios en la cuota de inversión de proyectos y también estos problemas se han reflejado en despidos de personal. Las compañías están tomando medidas agresivas, entre ellas la de servicios petroleros Schlumberger, que anunció la salida de nueve mil trabajadores en tanto su rival, Halliburton, despidió a mil empleados en diciembre, y previó que vendrán más despidos. Baker Hughes, que se está fusionando con Halliburton, redujo su plantilla en siete mil personas, lo que significó una reducción de 11 por ciento de su fuerza laboral. Lo cierto es que desde que empezó el caos petrolero, hasta enero de este año, se han perdido aproximadamente a 31 mil trabajadores de sus empleos en el año 2015 y se espera que continúen los despidos en el año 2016, lo cual incluye a la mexicana Pemex que también despedirá a más de diez mil trabajadores (América Economía, 2015a).

Los grandes perdedores son los países exportadores y las compañías petroleras y otras ligadas al servicio de estas. La sensibilidad de los países exportadores de petróleo a la caída en los precios de este último puede medirse principalmente por su dependencia a este insumo y también, en cuanto a si éste constituye su principal sector exportador y fuente de ingresos. Estos últimos se ven fuertemente reducidos para muchas economías ante la caída del precio, es decir, la sensibilidad a la caída del precio de petróleo está en función del porcentaje de participación del petróleo en el total de exportaciones de una nación y su dependencia de estos ingresos para su economía.

III. CONCLUSIONES

El auge productivo de petróleo de esquisto en los Estados Unidos ha producido cantidades récord de petróleo nuevo durante varios años, provocando una sobreoferta, lo que presiona aún más hacia la baja de precios, hacia niveles que amenazan con reducir las inversiones y las futuras perforaciones de petróleo. Sumado a esto los países de la OPEP también aumentaron su producción estratégicamente al sentir vulnerado su poder mundial por la nueva producción de América del Norte. Los precios del crudo se hundieron a niveles históricos, arrastrando con ello el futuro de grandes compañías perforadoras, quienes están recortando producción y trabajadores…también pusieron a temblar a Economías de países productores, que se habían acostumbrado a los tiempos de bonanza y que ahora con presupuestos castigados, establecen recortes de todo tipo e imponen impuestos a la población para intentar refinanciarse.

Actualmente existe un problema de sobreoferta de petróleo en el mercado, sumado a una desaceleración económica mundial que disminuye la demanda de este insumo. Existen estimaciones de que hay un excedente de 2 millones de barriles diarios en el mercado mundial. La teoría económica indica que la solución para que aumente el precio en el mercado es reducir la oferta… Los países de la OPEP cuentan con ventajas comparativas en el sector ya que producen con costos de producción bajos (alrededor de entre 10 y 25 dólares por barril) mientras que la producción de esquisto deja de ser productiva con precios del petróleo menores a los 80 dólares y esto es bien conocido por la OPEP. Todo el mercado se vio sumido en una guerra de precios en la que nadie quería ceder para reducir su producción de crudo, pues eso significaba ceder parte de su cuota de mercado a otro competidor. Y aunque en los últimos meses del año 2016 la OPEP llego a un acuerdo para reducir su producción, el alza de precios podría llegar con efecto retardado debido a que continúan en el mercado millones de barriles excedentes y acumulados en centros de almacenamiento alrededor del mundo.

Con la nueva oferta y producción procedente de la fracturación hidráulica se están restructurando los mercados. Estados Unidos promete dejar en el pasado su estatus como importador neto de petróleo, el país ha reducido en un sesenta por ciento sus importaciones de energía, y se estima que pronto podría ser autosuficiente. La relativa riqueza de recursos procedentes de los hidrocarburos en América del Norte está revolucionando los mercados internacionales. La perforación horizontal y la fractura hidráulica en la roca de esquistos subterránea aumentaron la producción un 66 por ciento en los últimos cinco años.

Con los precios del petróleo por debajo de los 80 dólares se vuelven incosteables las extracciones por fracturación hidráulica por lo que este tipo de inversiones se vuelven cada vez más riesgosas, y esto la OPEP lo sabe muy bien. No cabe duda que hemos entrado en una guerra de sobreproducción y precios por el dominio del mercado mundial de hidrocarburos. Arabia Saudita, Rusia y Estados Unidos juntos producen el 31 por ciento del total de la demanda mundial que se calcula es de 92 millones de barriles diarios. La OPEP representa aproximadamente el 42 por ciento de la oferta mundial de petróleo, por lo que tiene un fuerte peso en el mercado. Los cuatro miembros de la OPEP de Oriente Medio lideran la estrategia productiva del cartel y actualmente cuentan con un total de activos de reserva estimados por el Fondo Monetario Internacional en 826 mil 400 millones de dólares. El petróleo representa sesenta y tres por ciento de sus exportaciones.

América del Norte está actuando cada vez más como un mercado integrado, esto lo volverá más competitivo y le dará cada vez más poder de mercado frente a la OPEP. De esta forma América del Norte establece estrategias regionales para ganar ventajas en la zona. Actualmente México importa hasta 100 mil barriles diarios de crudos ligeros y condensados de Estados Unidos con el propósito de mezclarlos con petróleo mexicano y

mejorar así el proceso en las refinerías de Salamanca, Tula y Salina Cruz, las cuales tienen configuración cracking, a cambio de la exportación de crudos mexicanos pesados para ser procesados en las refinerías estadounidenses de alta conversión coking. Por su parte, Canadá ya importa 250 mil bpd de petróleo estadounidense de forma estratégica, de esta forma estos tres países rompen sus tradiciones de exportadores netos y establecen importaciones y exportaciones entre sí para beneficiarse mutuamente.

El precio del petróleo es más bien inelástico a los cambios de corto plazo de la oferta y la demanda debido a que su situación dependerá de las reacciones del mercado. El mercado del petróleo funciona en función de la oferta y la demanda, sin embargo, también se encuentra fuertemente marcado por la previsión de oferta y demanda, principalmente debido al sector de los contratos de futuro y contratos de seguros de cobertura. El precio en la caída del petróleo representa desafíos importantes para los principales exportadores a nivel mundial, los cuales sufrirían impactos adversos al debilitarse las perspectivas de crecimiento y su posición fiscal y externa. Los bajos precios ponen en riesgo proyectos de inversión en fuentes no convencionales de crudo, como petróleo de esquisto, arenas bituminosas o en aguas profundas, especialmente en países como México, Brasil, Canadá y Estados Unidos.

Esta situación genera ganadores y perdedores y comienza a preocupar a muchos países latinoamericanos productores de crudo quienes pierden con esta situación. Para otros que son importadores de petróleo los bajos precios del crudo representan un alivio significativo en el corto plazo. Los grandes perdedores son los países exportadores y las compañías petroleras y otras ligadas al servicio de estas. La sensibilidad de los países exportadores de petróleo a la caída en los precios de este último puede medirse principalmente por su dependencia a este insumo y también, en cuanto a si éste constituye su principal sector exportador y fuente de ingresos. Estos últimos se ven fuertemente reducidos para muchas economías ante la caída del precio, es decir, la sensibilidad a la caída del precio de petróleo está en función del porcentaje de participación del petróleo en el total de exportaciones de una nación y su dependencia de estos ingresos para su economía.

Además, la actual sobreexplotación petrolera ejerce impactos de dos formas, por una parte, una fuerte presión económica y por otra una intensa presión medioambiental en el planeta, lo que nos hace reflexionar sobre las formas de producción y explotación de energía alrededor del mundo. La diversificación de la economía aun fuertemente dependiente del petróleo es clave para la construcción de nuevas alternativas de producción. Esto implica nuevas formas de gobernanza mundial para reducir por un lado la sobreexplotación petrolera y por el otro el consumo despilfarrador de energía. Específicamente se debe evitar la sobreexplotación petrolera, y apostar hacia la transición energética, la cual debe ir acompañada por una disminución y cambios en los patrones de consumo energético y un acceso descentralizado y justo a la energía.

En México, la aprobación de las reformas estructurales, en específico la energética, ha generado que se amplíe el panorama para los inversionistas nacionales y extranjeros. Debido a la baja cotización que ha registrado el barril de crudo de petróleo, los inversionistas se fijan en periodos de largo plazo de hasta 50 años en sus proyectos, por lo que la caída en los precios del hidrocarburo en el presente año o el próximo no afecta la perspectiva a futuro, pero si la de presente. México es el segundo productor de petróleo de la región y para este país existen tres problemáticas más profundas como resultado de la caída del precio del petróleo que podrían agudizarse si esta caída se mantiene en el tiempo, por una parte existe un alto riesgo de que queden comprometidos los beneficios esperados de la reforma energética. Pueden generarse problemas de inversión en los nuevos proyectos petroleros. Por otra parte, se verán afectadas las finanzas del país por la caída en la recaudación debida a ingresos petroleros.

Para México como para otros países latinoamericanos el petróleo sigue siendo un elemento trascendental, por lo que optan en reforzar este activo y son economías que se han desarrollado a la par de la explotación de sus recursos provenientes del petróleo. Son economías petrolizadas porque los ingresos petroleros representan una parte importante de su PIB y de su financiamiento para el gasto público. Los ingresos petroleros han sido importantes para la sostenibilidad fiscal, y continúa siendo uno de los grandes activos de la economía mexicana. Además, para México otro de los retos será manejar los efectos que podrían registrarse por la normalización de la política monetaria de Estados Unidos y la volatilidad cambiaria, mediante la sostenibilidad fiscal petrolífera.

Además, el desplome en los precios del petróleo ha impulsado la depreciación del tipo de cambio en México, lo que podría impactar a la inflación. La disminución de los ingresos debido a la caída del precio del crudo ha originado que el gobierno mexicano tenga que recortar su nivel de gasto público para el año 2015 y 2016. La caída del precio de petróleo ha hecho que México aplique estrategias para contrarrestar las millonarias pérdidas que deja la caída del crudo. La estrategia mexicana es recuperar gran parte del déficit que deja la actual crisis del bajo precio del crudo aplicando el cobro del Impuesto Especial sobre Producción y Servicios (IEPS) a diesel y gasolinas. Esta tendencia se mantendrá como amortiguador de la caída de los ingresos petroleros. Es importante resaltar que el alto precio de la gasolina en México es una medida que ha sido sumamente costosa para los consumidores y ha generado que la población tenga menor poder adquisitivo.

La alta volatilidad del precio del petróleo debe ser una razón más para que se diversifique aún más la matriz energética global y se reduzca la fuerte dependencia de los hidrocarburos. Para los importadores de petróleo, el bajo precio de este, podría ser un incentivo para aprovechar el menor gasto en energía y dedicar los remanentes para invertir en energías limpias con la

finalidad de disminuir su dependencia del petróleo y diversificar su matriz energética.

Las tendencias del sector energético del siglo XXI serán, la intensificación de actividad exploratoria tanto en busca de crudo como de gas natural con altas tecnologías de exploración y explotación. Paralelamente se llevarán a cabo grandes cambios en la matriz energética. Los impactos medioambientales y de las emisiones de gases de efecto invernadero continuarán impulsando el desarrollo de tecnologías energéticas limpias.

Los gobiernos de los países exportadores de petróleo y con alta vulnerabilidad a la volatilidad del precio de este, actúen con eficacia en la gobernabilidad y ejerzan con eficiencia los aspectos de gobernabilidad con políticas públicas estratégicas y con una eficiente planeación, elaboración y ejecución de los ingresos y egresos para sus economías, con alta responsabilidad principalmente en este escenario que representa un fuerte golpe a sus ingresos debido a la baja de precios del petróleo.

Los países exportadores de crudo en Latinoamérica y con persistente dependencia de los ingresos petroleros, es importante que ejerzan estrategias que les apoyen a continuar diversificando sus economías para evitar la persistente dependencia de los ingresos petroleros que agudiza y vulnera sus economías.

REFERENCIAS

[1] Agenda Internacional de Energía (2012) World Energy Outlook. Resumen ejecutivo. Recuperado 14 de octubre del 2013 from: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Spanish.pdf

[2] América Economía (2015a) El rebote petrolero: "mercado bull" fallido. Entrevista con América Economía. Consultado el 05 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/el-rebote-petrolero-mercado-bull-fallido

[3] América Economía (2015b) Segundo trimestre del 2015: ¿qué esperar de la economía mundial? Entrevista con América Economía. Consultado el 08 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/economia-mercados/finanzas/segundo-trimestre-del-2015-que-esperar-de-la-economia-mundial

[4] América Economía (2015c) Satisfacción de A. Saudita con mercado petrolero sugiere que precio se mantendría en US$60. Entrevista con América Economía. Consultado el 02 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/satisfaccion-de-saudita-con-mercado-petrolero-sugiere-que-precio-se-mantendria-e

[5] América Economía (2015d) OPEP dice que bajos precios del crudo podrían impactar producción de EE.UU. a fines de 2015. Entrevista con América Economía. Consultado el 04 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/opep-dice-que-bajos-precios-del-crudo-podrian-impactar-produccion-de-eeuu-fines-

[6] América Economía (2015e) Maduro aborda con Putin la difícil situación del mercado petrolero. Entrevista con América Economía. Consultado el 04 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/maduro-aborda-con-putin-la-dificil-situacion-del-mercado-petrolero

[7] América Economía (2015f) África avanza mientras Venezuela retrocede en tablero petrolero latinoamericano. Entrevista con América Economía. Consultado el 02 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/africa-avanza-mientras-venezuela-retrocede-en-tablero-petrolero-latinoamericano

[8] América Economía (2015h) México recortará gasto público en 0,7% del PIB ante desplome en precios del crudo. Entrevista con América Economía. Consultado el 01 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/economia-mercados/finanzas/mexico-recortara-gasto-publico-en-07-del-pib-ante-desplome-en-precios-del

[9] América Economía (2015i) Ventas de Pemex a EU se desplomaron 51,4% en enero y febrero. Entrevista con América Economía. Consultado el 13 de abril del 2015 en: http://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/ventas-de-pemex-eu-se-desplomaron-514-en-enero-y-febrero

[10] Amsdorf (2014) Shale Boom Tested as Sub $90 Oil Threatens U:S: Drillers Consultado el 7 de noviembre del 2014 en:

[11] http://www.bloomberg.com/news/2014-10-07/shale-boom-tested-as-sub-90-oil-threatens-u-s-drillers.html

[12] Alameda Carlos (2015) Arabia Saudí sube los precios oficiales del petróleo y asegura que el mercado se está estabilizando. Consultado el 05 de marzo del 2015 en: http://www.bolsamania.com/noticias/pulsos-materias-primas/arabia-saudi-sube-los-precios-oficiales-del-petrole-y-asegura-que-el-mercado-se-esta-estabilizando--658045.html

[13] Banco Mundial (2015) Perspectivas Mundiales consultado el 13 de enero en: http://www.bancomundial.org/es/news/press-release/2015/01/13/global-economic-prospects-improve-2015-divergent-trends-pose-downside-risks

[14] Banco Mundial (2015) Consultado el 14 de enero en: http://www.bancomundial.org/es/news/press-release/2015/01/07/most-developing-countries-benefit-oil-price-slump-world-bank-group

[15] BOE Report (2016) Facts and figures show the impact of low oil prices, obtenido el 2 de febrero en:http://boereport.com/2016/02/02/facts-and-figures-show-the-impact-of-low-oil-prices/

[16] CEPAL (2015) Impacto fiscal de la volatilidad del precio del petróleo en América Latina y el Caribe Estudio sobre las causas y las consecuencias de la caída de los precios del petróleo y análisis de opciones de política para encaminar sus impactos. Andrés Arroyo Peláez Fernando Cossío Muñoz. Impreso en Santiago de Chile.

[17] Chase, Richard B., Aquilano, Nicholas J. & Jacobs, F. Robert: "Administración de Producción y Operaciones. Manufactura y Servicios". Ed. Mc. Graw Hill – Irwin. Colombia, Mayo 2000 8° edición.

[18] Comisión Nacional de Hidrocarburos (CNH) (2015) Reporte de perforaciones, estadísticas. Consultado en línea el 1 de marzo del 2015 en: http://www.cnh.gob.mx/_docs/Reportes_IH/reporte_de_indicadores_de_explotacion.pdf

[19] Delgado Cristina (2014) ¿Quién gana y quién pierde con la caída del precio del petróleo? Consultado en el País, Madrid 12 de diciembre del 2014 en: http://economia.elpais.com/economia/2014/10/15/actualidad/1413375976_030825.html/

[20] El Financiero (2014) 6 gráficas que muestran el impacto del desplome del crudo en la gasolina. Consultado el 2 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/graficas-que-explican-que-el-desplome-del-crudo-abarata-la-gasolina.html

[21] El Financiero (2015a) Petroprecios se desploma a mínimos de 5 años y medio. Consultado el 15 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/brent-y-wti-se-deploman-hilan-septima-semana-de-perdidas.html

[22] El Financiero (2015b) El negocio que gana cuando el precio del crudo se desploma. Consultado el 15 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/el-negocio-que-gana-cuando-el-precio-del-crudo-se-desploma.html

[23] El Financiero (2015c) Enfriamiento de países emergentes podría frenar la economía mundial: Credit Suisse. Consultado el 26 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/enfriamiento-de-

paises-emergentes-podria-frenar-la-economia-mundial-credit-suisse.html
[24] El Financiero (2015d) La maquinaria refinadora de EU, a su máxima capacidad. Entrevista con el Financiero consultado el 25 de julio del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/commodities/la-maquinaria-refinadora-de-eu-a-su-maxima-capacidad.html
[25] El Financiero (2015e) Producción petrolera de Rusia en marzo alcanza nuevo máximo. Entrevista con el Financiero. Consultado el 16 de abril del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/produccion-petrolera-de-rusia-en-marzo-alcanza-nuevo-maximo.html
[26] El Financiero (2015f). El retorno de Irán y su impacto en México. Entrevista con el Financiero consultado el 24 de julio del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/opinion/el-retorno-de-iran-y-su-impacto-en-mexico.html#.Va2qYcWk20Y.facebook
[27] El Financiero (2015g). Irán podría sorprender al mercado petrolero. Entrevista con el Financiero consultado el 23 de julio del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/iran-podria-sorprender-al-mercado-petrolero.html#.Va2odUbYehk.facebook
[28] El Financiero (2015h). Irán, oportunidad dorada para automotrices. Entrevista con el Financiero consultado el 22 de julio del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/financial-times/fabricantes-de-automoviles-ven-a-iran-como-una-oportunidad-dorada.html
[29] El Financiero (2015i) Exxon prevé aumento gradual de su producción de crudo hasta 2017. Entrevista con el Financiero. Consultado el 04 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/exxon-preve-aumento-gradual-de-su-produccion-de-crudo-hasta-2017.html
[30] El Financiero (2015j) Petroleras buscan abaratar costos en reservas submarinas. Consultado el 28 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/petroleras-buscan-abaratar-costos-en-reservas-submarinas.html
[31] El Financiero (2015k) Proyectos de energía siguen en marcha, afirma Carlos Rojo. Entrevista con el Financiero. Consultado el 30 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/proyectos-de-energia-siguen-en-marcha-afirma-carlos-rojo.html
[32] El Financiero (2015l) FMI: América Latina, con reservas para enfrentar un choque económico. Consultado el 24 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/fmi-america-latina-con-reservas-para-enfrentar-un-choque-economico.html
[33] El Financiero (2015m) Otro mal día para la mezcla mexicana: bajó 2.07%. Entrevista con el Financiero. Consultado el 30 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/otro-mal-dia-para-la-mezcla-mexicana-bajo-07.html
[34] El Financiero (2015n) Se siente ya el recorte al gasto público. Entrevista con el Financiero. Consultado el 31 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/se-siente-ya-el-recorte-al-gasto-publico.html
[35] El Financiero (2015o) Producción de crudo cae 2.8% en promedio al año desde 2004. Entrevista con el Financiero consultado el 03 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/produccion-de-crudo-cae-en-promedio-al-ano-desde-2004.html
[36] El Financiero (2015p) Y sí...los automovilistas salvan las finanzas públicas. Entrevista con el Financiero. Consultado el 04 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/y-si-los-automovilistas-salvan-las-finanzas-publicas.html
[37] El Financiero (2015q) Superabundancia petrolera en el mundo. Entrevista con el Financiero consultado el 24 de julio del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/commodities/superabundancia-petrolera-en-el-mundo.html
[38] El Financiero (2015r) Producción de crudo de EU disminuirá a mediados de año: Vitol. Entrevista con el Financiero. Consultado el 02 de marzo del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/produccion-de-crudo-de-eu-disminuira-a-mediados-de-ano-vitol.html
[39] El Financiero (2015s) Por qué Estados Unidos va a perder la guerra de precios del petróleo. Consultado el 13 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/por-que-estados-unidos-va-a-perder-la-guerra-de-precios-del-petroleo.html
[40] El Financiero (2015t) Pemex revela negociación para intercambiar petróleo crudo con EU. Consultado el 8 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/pemex-revela-negociacion-para-intercambiar-petroleo-crudo-con-eu.html
[41] El Financiero (2015u) Hacienda ve probable diferir licitación de contratos de shale. Entrevista con el Financiero. Consultado el 1 de enero del 2015 en: financierohttp://www.elfinanciero.com.mx/economia/hacienda-ve-probable-diferir-licitacion-de-contratos-de-ronda-uno.html
[42] El País (2014) La OPEP no recortará la producción pese al desplome de precios, ¿Quién gana y quién pierde? Jueves, 27 Noviembre 2014 Consultado el 20 de enero del 2015: http://elpaisonline.com/index.php/agenciaplus/item/149527-la-opep-no-recortara-la-produccion-pese-al-desplome-de-precios
[43] Fondo Monetario Internacional (2012) Informe anual 2012 trabajando juntos para apoyar la recuperación mundial. Consultado el 15 de diciembre del 2014 en: file:///Users/usuario/Desktop/ENERO%20BASE%20DE%20DATOS%20PETROLEO/FMI2012_esl.pdf
[44] García Navas (García, 2014) ¿Quién gana y quién pierde con el desplome del precio del petróleo? BBC Mundo, 27 noviembre 2014. Consultado en: Consultado el 20 de enero del 2015 en: http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2014/11/141127_economia_opep_precios_acuerdo_consecuencias_egn
[45] Gestión (2014) Bajo precio del petróleo no implicará recortes en energía limpia. Martes, 02 de diciembre del 2014. Consultado el 12 de diciembre del 2014 http://gestion.pe/economia/bajo-precio-petroleo-no-implicara-recortes-energia-limpia-2115641
[46] Globe International (2014) The GLOBE Climate Legislation Study, A Review of Climate Change Legislation in 66 Countries, FOURTH EDITION. Consultado el 22 de enero del 2014 en: file:///Users/usuario/Downloads/IVCCL.pdf
[47] Lazard's Levelized cost of energy analysis – version 5. 0 Consultado en Línea en: http://www.lazard.com/media/16591/levelized_cost_of_energy_-_v5_0_vf.pdf
[48] Lazard (2010) Eigth reasons, why electric cars will make investment sense. Consultado en: http://www.lazard.com/media/34807/2010_01_8_reasons_why_electric_cars_investment_research.pdf
[49] Levine, Steve (2015) the powerhouse, inside the invention of a battery to safe the world. Viking editorial.
[50] Meana Sergio (2015) Crudo barato pega a nuevos petroleros mexicanos. Consultado el 8 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/crudo-barato-pega-a-nuevos-petroleros-mexicanos.html
[51] Montero Álvaro (2015) Saldo semanal mixto en materia primas; sector energético reporta números rojos. Consultado el 12 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/mercados/commodities/saldo-semanal-mixto-en-materia-primas-sector-energetico-reporta-numeros-rojos.html
[52] Moreno José (2015) La vulnerabilidad de los estados a la caída del petróleo. Consultado en línea el 12 de enero del 2015 en periódico Excelsior, dinero en imagen, economía: www.dineroenimagen.com/node/49082
[53] Petroleras se cubren ante caída de precios consultada el 12 de enero del 2015 en: http://www.elfinanciero.com.mx/economia/petroleras-apuestan-a-caida-de-precios-ante-firmeza-de-la-opep.html
[54] PEMEX (2015a) Pemex importaría hasta 100 mil barriles diarios para mezclarlos con nuestro petróleo y mejorar el proceso de refinación. Consultado el 9 de enero del 2015 en: http://www.pemex.com/prensa/boletines_nacionales/Paginas/2015-002-nacional.aspx#.VMVLK2RLLLA
[55] Programa de naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD, 2014) en cuadernos del PNUD, Colombia, consultado el 12 de diciembre del 2014 en: file:///Users/usuario/Desktop/GUERRA%20DE%20PRECIOS%20DEL%20PETROLEO%20Y%20GAS/undp-co-preciospetroleo-2014.pdf
[56] Reuters (2015) Pemex planea importar hasta 100 mil bpd crudo ligero de EU: Lozoya. Consultado 12 de enero del 2015 en:

http://www.elfinanciero.com.mx/economia/pemex-planea-importar-hasta-100-mil-bpd-crudo-ligero-de-eu-lozoya.html

[57] Sánchez María Esperanza (2014) ¿Quién gana y quién pierde en América Latina con la caída del precio del petróleo? Consultada el 20 de enero del 2015 en: http://www.bbc.co.uk/mundo/noticias/2014/12/141211_economia_precios_petroleo_impacto_america_mes

Production bioethaol from immobilized cultures of Saccharmyces cerevisiae

A.R. Domínguez-Bocanegra, L.F. Castro-Eddy, R. Aguilar López*
Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Av. Instituto Politécnico Nacional No. 2508, Colonia San Pedro Zacatenco, 07360, Ciudad de México D.F., México. adomin@cinvestav.mx

Abstract. Cell immobilization provides the opportunity to reduce the cost of producing bioethanol. Different modes of immobilization such as adsorption, entrapment, flocculation and biofilm formation can be employed to immobilize cells in or onto different support materials. Using immobilized cells is advantageous over free cell due to enhanced yield, ease to separate cell mass from the bulk liquid, and reduced risk of contamination, better operational stability and cell viability for several cycles of operations. The main aim of this work was to examine production ethanol, capability and stability from cells immobilized the *Saccharomyces cerevisiae* on agar-agar cubes and calcium alginate bead, under different substrate and aeration conditions was evaluated because these techniques are simple, cost effective and nontoxic. The experimentation was carried out in 700mL borosilicate flasks filled with 500 mL of YM medium and 10% v/v of inoculum exponential growth phase the S. cerevisiae equivalent to a cell density of 6.7 x 106 cell/mL The cultures where incubated for aerobic conditions under constant temperature 28 ± 2°C, aeration of 1.5 vvm and anaerobic conditions stirrer speed of 150 rpm agitation at 180 rpm at temperature 28 ± 2°C. Different concentrations of glucose were tested with both systems (S0= 10 gL^{-1}, 60 gL^{-1} and 80 gL^{-1}) with a fermentation duration of 48 h. Samples were taken on different time intervals, dry weight, substrate consumption and ethanol production was quantified. All the experimentation was by triplicate. In neither aerobic nor anaerobic conditions sugar consumption overpassed 95%. The maximum ethanol concentration and yields obtained were 49.35 gL^{-1}, 0.6169 and 39.34 gL^{-1}, 0.525 with 80 gL^{-1} the substrate for anaerobic and aerobic conditions respectively. The statistical analysis determined that the implementation of immobilized systems compared with free cells systems gives bigger yields and final ethanol concentration.

Keywords— immobilized, Saccharomyces cerevisiae, bioethanol, calcium alginate.

1. INTRODUCTION

La demanda de fuentes de energía limpias ha ido en incremento durante la última década llegando a suministrar el 13% de la demanda global de energía [1], dentro de estas fuentes están los biocombustibles líquidos entre los que destaca el bioetanol debido a la capacidad carburante y oxigenante [2]. Unos de los principales microorganismos productores de etanol son las levaduras pertenecientes al género *Saccharomyces sp.* [3] del cual su metabolismo ha sido ampliamente estudiado, estas poseen la ingeniería metabólica necesaria para convertir las hexosas en etanol mediante la reducción de acetaldehído a etanol generalmente en condiciones anaerobias, sin embargo en condiciones aerobias también se produce etanol pero a menor escala debido a la presencia del oxígeno y su función como último aceptor de electrones provocando de esta manera un incremento en la biomasa . Una de las técnicas empleadas para la producción de este compuesto es la implementación de sistemas de inmovilización ya sea mediante encapsulamiento o adsorción, a pesar de la amplia investigación que existe sobre sistemas inmovilizados y fermentación no se ha estudiado detalladamente el efecto del encapsulamiento en fermentaciones aerobias. El uso de sistemas celulares inmovilizados para la producción de etanol es un tema ampliamente investigado desde aproximadamente 30 años [1], ya que ofrece distintas ventajas a comparación del uso de sistemas de células libres entre las que destaca el aumento en la concentración final de etanol, la disminución del trabajo en las operaciones de separación y el uso del sistema para repetidos procesos fermentativos sin verse afectado con notoriedad la eficiencia del proceso [2]. Estas ventajas están dadas por una serie de alteraciones que el encapsulamiento de las células genera, estas van desde cambios en la concentración celular por unidad de volumen, aumento de actividad metabólica, incremento y disminución de la difusividad efectiva [3] y cambio en la composición de componentes celulares; principalmente los ácidos grasos presentes en la membrana celular [4]. Uno de los principales factores para la producción de etanol a partir de procesos fermentativos es la inducción aun estado metabólico anaerobio para aumentar la concentración final de este producto ya que bajo condiciones aerobias el microorganismo dirige su metabolismo a la producción de energía lo que conlleva a la generación de biomasa provocando una disminución en el rendimiento final del producto. Derivado de esto radica la importancia del uso de sistemas inmovilizados, ya que auxilia a generar las condiciones apropiadas para la obtención del etanol el cual es un producto con un alto valor energético

II METODOLOGY

A) Microorganismo

El microorganismo utilizado en este estudio fue la levadura *S. cerevisiae* CDBB 790 obtenida de la colección mexicana de cultivos microbianos del CINVESTAV. Se utilizó como medio de cultivo el medio YM (Glucosa 10 gL^{-1}, extracto de malta 3 gL^{-1}, Peptona de caseína 5 gL^{-1}, Extracto de levadura 3 gL^{-1}).

B). Preparación de inoculo e inmovilización de células

Se preparó una solución de alginato de sodio al 3% y se adiciono células de *S. cerevisiae* en una proporción 1:100 se agito hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla de células-alginato de sodio se adicionó por goteo a una solución de $CaCl_2$ 0.1 M con agitación para la formación de los bolitas. Las bolitas formadas se mantuvieron en la solución de $CaCl_2$ durante 24 hrs a 4°C, posteriormente se enjuagaron con agua destilada para remover el exceso de iones Ca^{2+}.

C. Fermentaciones para la producción de etanol

Las fermentaciones se llevaron a cabo frascos de boro silicato de 750 mL de capacidad total con 500 mL de medio YM y se inoculo con 50 mL de células inmovilizadas de *S. cerevisiae* en fase de crecimiento exponencial equivalente a una densidad celular de 6.7 x 10^6 células/mL. Las condiciones de operación fueron las siguientes: a) temperatura (28 ± 2°C), aireación= 1.5 vvm, pH = 6, y concentración de sustrato de (S_0= 10, 60 y 80 gL^{-1}), con aireación y sin aireación. Se tomaron muestras para determinar peso seco, peso húmedo, azucares totales y concentración de etanol. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

D) Determinación de crecimiento por peso seco

Culture samples of 2 ml taken from the cultured medium were centrifuged for 5 min at 3,500 g at room temperature in a model 5415 centrifuge (Brickman Instruments, N.Y.). The cell pellet was washed twice with 2 ml of distilled water and filtered through a 0.45-µm Millipore pre-weight filter. The filters containing the biomass were dried at 60°C for 24 h.

F. Cell number determination

Yest cell growth was measured daily by cell microscopic counting using an improved Neubauer haemocytometer (Proper Manufacturing Co. Inc., Long Island City, NY)

G) Azucares reductores

Se determinaron azucares reductores mediante la técnica del ácido 3,5-dinitro salicílico de Miller [9]. Se tomó 1 mL de sobrenadante de la muestra a la cual se le agregó 1 mL del reactivo DNS. Se taparon los tubos y mediante baño maría se calentaron hasta ebullición durante 5 minutos; posteriormente se colocaron los tubos en un baño de hielo para provocar un choque térmico. Se añadieron 8 mL de agua destilada para alícuota. Los tubos se agitaron durante 1 minuto para homogeneizar la reacción. Se ajustó la longitud de onda de un espectrofotómetro a 575 nm para las mediciones de densidad óptica. Los datos se compararon contra una curva de calibración estándar previamente realizada para determinar la concentración de glucosa en las muestras.

H) Cuantificación de etanol

Se determinó etanol mediante cromatografía de gases; empleando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem con una columna de etanol grado HPLC Zebron FFAP-30m con un tiempo de corrida de 25 min, detector de temperatura 250 C, inyector de temperatura 30°C, la temperatura de la Columna fue 60° c por 9 minutos -10°C/min y 200°C – 20 min.

III. Results and Discucssion

A.

En la figura 1 podemos observar el sistema utilizado para la obtención de los cultivos inmovilizados de *S. cerevisiae*

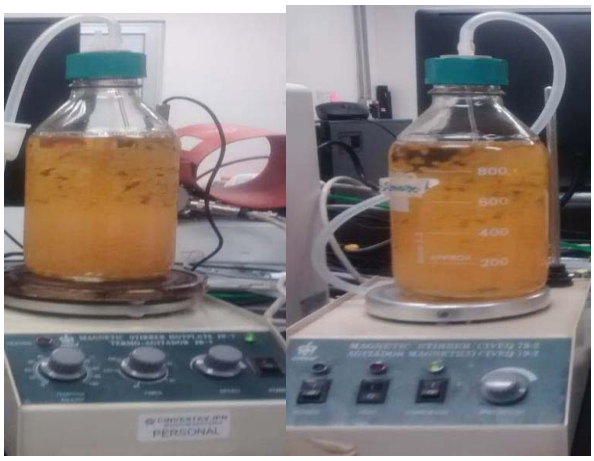
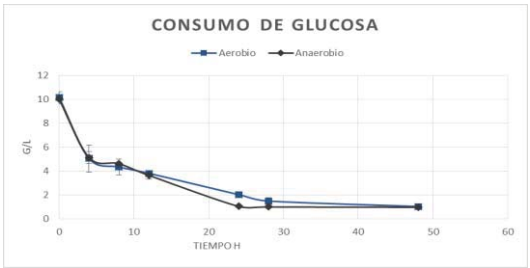
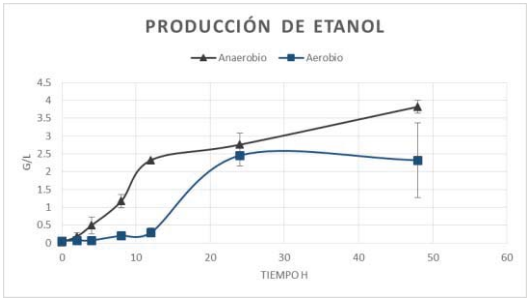


Figura 1 Configuración de frascos agitados mecánica y neumáticamente.

B)

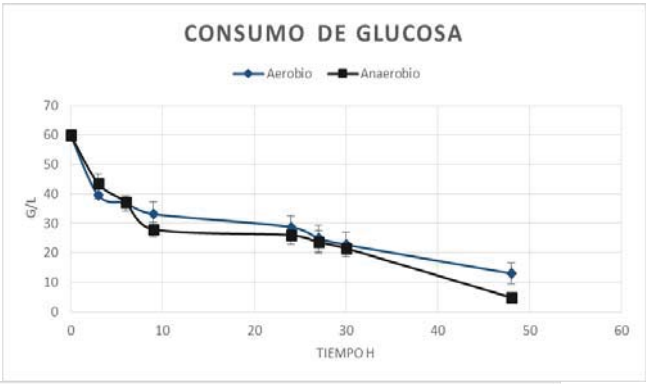


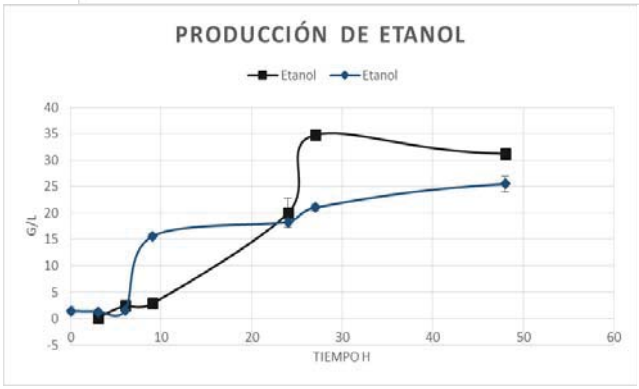


Figs. 2 y 3 Consumo de glucosa y producción de etanol una concentración de sustrato (S_0= 10 gL^{-1})

El comportamiento es similar entre ambas fermentaciones tal como se puede observar en las figuras 1 y 2, el consumo total de glucosa al termino de las 48 horas fueron del 89.7% y 90.34% con una producción de etanol de 2.45 gL^{-1} y 3.82 gL^{-1} para las condiciones aerobias y anaerobias respectivamente. Respecto al consumo glucosa no existe una diferencia significativa aparente entre ambos sistemas, sin embargo este no es el caso respecto a la producción de etanol ya que en el sistema anaerobio se obtiene 155% más etanol.

En las figura 3 y 4 se tiene el comportamiento del consumo de glucosa y producción de etanol a partir de las células inmovilizadas de S. *cerevisiae* en alginato de calcio. Donde se puede observar claramente que durante las primeras 24 horas es cuando se lleva a cabo de manera exponencial el consumo de glucosa y producción de etanol. El porcentaje de glucosa consumida fue de 78.37% y 91.96% y la producción de etanol de 25.48 gL^{-1} y 31.22 gL^{-1}, para los cultivos aireado y sin airear respectivamente;

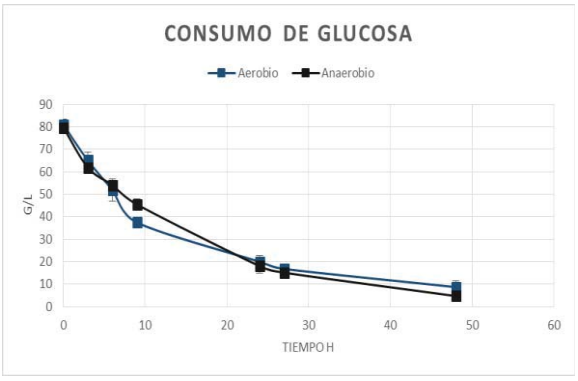


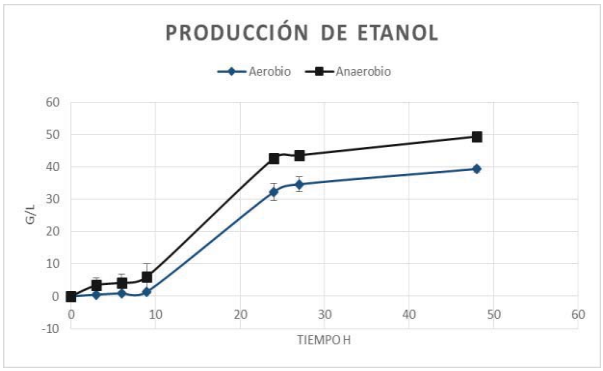


Figs. 4 y 5. Consumo de glucosa y producción de etanol una concentración de sustrato (S_0= 60 gL^{-1})

En las figuras 6 y 7 se puede observar el comportamiento de los cultivos inmovilizados de S. *cerevisiae* cuando se utilizó 80 gL^{-1}de glucosa. El comportamiento de consumo de sustrato y producción de etanol es similar a los anteriores. La duración de la fase exponencial es de 24 horas, transcurrido ese tiempo la desaceleración se hace presente una vez más. Esto indica que la concentración inicial de sustrato no afecta el comportamiento cinético del microorganismo, no obstante se ven afectados los rendimientos finales del proceso.

Nuevamente hubo un mayor porcentaje de consumo de glucosa en el caso en la fermentación anaerobia siendo de 94.08% contra un 89.10% de conversión de sustrato por parte del sistema aireado. Las concentraciones finales de etanol fueron de 39.34 gL^{-1} con aire y 49.35 gL^{-1}anaerobia





Figs. 8 y 9. Consumo de glucosa y producción de etanol una concentración de sustrato (S_0= 80 gL^{-1})

Tabla 1 Rendimientos obtenidos

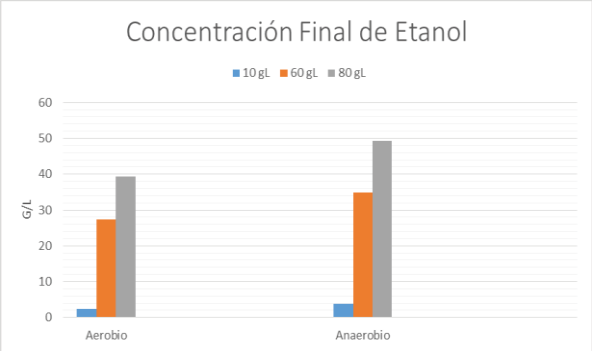
	Aerobio			Anaerobio	
[] S0 g/L	% Conversión	Y p/s	[] S0 g/L	% Conversión	Y p/s
10	89.70%	0.2730	10	90.34%	0.4229
60	78.37%	0.4557	60	91.96%	0.5203
80	89.10%	0.525	80	94.08%	0.6169

Como se puede observar en la tabla 1, en ninguna de las fermentaciones se alcanzó el 95% de conversión de sustrato a las 48 horas, esto indica que para que exista agotamiento de sustrato bajo las condiciones trabajadas el tiempo de fermentación deberá ser mayor a 48 horas,

El mayor rendimiento se obtuvo en la fermentación anaerobia con una concentración de sustrato inicial de 80 gL^{-1}, siendo el valor de 0.6169

La diferencia en la concentración final de etanol entre los sistemas aerobios y anaerobios es evidente tal y como se

observa en la figura 10. Para corroborar el efecto que tiene la presencia o ausencia de aireación en el sistema se realizó un Análisis de Varianza de un solo factor tomando como respuesta la concentración de este compuesto al término de la fermentación. Los resultados de este análisis se encuentran en la tabla 2.



Fígura 10. Concentración final de etanol en las fermentaciones realizadas.

Tabla 2. Resultados del Análisis de Varianza realizado con el software Minitab Express® con un valor de confianza del 95%

Concentración	Valor P	Resultado
10 gL^{-1}	0.1513	No significante
60 gL^{-1}	0.0012	Significante
80 gL^{-1}	0.0001	Significante

Conclusiones

El aumento en la concentración inicial del sustrato se vio reflejado en un incremento en el rendimiento de la tasa de conversión de glucosa a etanol, esto posiblemente derivado de alteraciones fisiológicas y metabólicas debido al encapsulamiento del microorganismo.

La técnica de inmovilización de la levadura S. *cerevisiae* para la producción de etanol ha demostrado ser una herramienta eficaz para este proceso, sin embargo no se ha desarrollado a nivel industrial debido a la carencia de procesos rápidos de encapsulamiento.

Referencias

1. Norton S., D'Amore T., "Physiological effects of yeast immobilization: Applications for brewing", *Enzyme Microbiology Technology"* Vol. 16, No. 5, p. 365-375, 1994
2. Pilkington, P.H., Margaritis, A., Mensour, N.A., Russell, I., "Fundamentals of immobilised yeast cells for continuous beer fermentation: A review". *J. Inst. Brew.* Vol. 104, 19–31., 1998.
3. Hannoun B., Stephanopoulus G., "Diffusion coefficients of glucose and ethanol in cell-free and cell-occupied calcium alginate membranes" *Biotechnology and Bioengineering* Vol. 28, No. 6, p. 829-835, 1986
4. Hilge-Rotmann B., Hans-Jürgen R., "Relationship between fermentation capability and fatty acid composition of free and immobilized *Saccaromyces cerevisiae*", *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 34, p. 502-508, 1991
5. Miller Gail Lorenz. "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar", *Analytical Chemistry*. Vol. 31, No. 3, p. 426-428, 1959.

Instalacion didáctica como herramienta en la enseñanza del ahorro de energía

René Tolentino Eslava, José Ángel Mejía Domínguez, Pedro Francisco Huerta González
Instituto Politécnico Nacional, ESIME Zacatenco, Departamento de Ingeniería en Control y Automatización
Ciudad de México, México
rtolentino@ipn.mx, jmejiad@ipn.mx, phuerta@ipn.mx

***Resumen*— Se presenta el uso de una instalación didáctica para prácticas de laboratorio de instrumentación y control de procesos de la carrera de Ingeniería en Control y Automatización de la ESIME Zacatenco, para determinar el ahorro de energía mediante la regulación de flujo. La instalación se integra de un ventilador centrífugo accionado por un motor controlado por un variador de frecuencia, tiene una válvula para la regulación de flujo. Se caracterizó la potencia consumida por el motor eléctrico regulando el flujo con la válvula y el variador, obteniéndose que para el 60% del flujo, la potencia consumida con la válvula fue de 0.54 kW y de 0.34 kW para el variador de frecuencia. Lo anterior genera un ahorro de energía 0.20 kWh considerando una hora de operación del equipo a estas condiciones.**

Keywords—Ahorro de energía; regulación de flujo; válvula, variador de frecuencia; ventilador centrífugo.

I. INTRODUCCIÓN

En el 2014 la Comisión Federal de Electricidad (CFE) suministró energía a 39 millones de usuarios, para lo cual el consumo nacional de energía eléctrica en este año fue de 208 014.9 GWh y se distribuyó como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Consumo de energía por sectores productivos [1].

SECTOR	Usuarios	[GWh] (%)
Industrial	0.8%	121 129.6 (58.23)
Residencial	88.6%	53 914.0 (25.92)
Comercial	9.8%	13 959.7 (6.71)
Bombeo Agrícola	0.3%	10 027.7 (4.82)
Servicios	0.5%	8 983.9 (4.32)

La Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés) realizó un estudio en 55 países incluido México. La demanda total de energía eléctrica de los países participantes fue 14 465 TWh/año, de los que 6 621 TWh/año (45.8%) fueron consumidos por motores; la demanda en México fue de 199 TWh/año consumiendo los motores 98 TWh/año (49.2%). El consumo de energía de motores en México lo encabezado el sector industrial (77 TWh/año), sector residencial (11 TWh/año), comercial (8 TWh/año), agricultura (2 TWh/año) y transporte (1 TWh/año) [2]. La figura 1 muestra el uso de los motores eléctricos en actividades como movimiento mecánico (transporte de personas y mercancías), accionamiento de máquinas que trasportan y mueven fluidos como bombas, compresores y ventiladores.

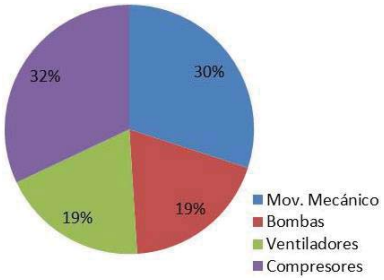


Fig. 1. Consumo de energía de motores eléctricos por aplicación [2].

Del uso de los motores eléctricos en todos los sectores a nivel mundial, los compresores consumen 2 119 TWh/año, seguido del movimiento mecánico con 1 986 TWh/año, bombas y ventiladores consumen alrededor de 2 516 TWh/año entre ambos. Por lo que el 70% de la energía se emplea para el transporte, conducción de fluidos así como para obtener aire comprimido para plantas e instrumentos [2].

Datos reportados en el 2015 por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, indicaron que el sector de generación eléctrica en el país contribuyó con 19% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero, que equivale a 127 Mt de CO_2 (toneladas métricas). Esto a su vez, del total de la energía generada por CFE el 58.23% se destina hacia el sector industrial.

La regulación de flujo en los procesos se hace mediante válvulas, trabajando los motores a carga nominal. Si el proceso demanda menos flujo, se estrangula la válvula teniéndose un consumo de energía sin aprovechar. Regular el flujo desde su generación en la turbomáquina, utiliza únicamente la energía requerida puesto que el motor consume la potencia necesaria para abastecer el sistema, lo que lleva a un ahorro de la energía.

Reducir el consumo de energía en motores eléctricos genera un impacto ambiental favorable y reduce los costos de operación. Empleando el variador de frecuencia para el control de velocidad en motores reduce el consumo de energía de forma considerable ya que operar a una velocidad del 80% la potencia requerida baja al 51%. Por lo anterior, en este trabajo se presenta el uso de una instalación didáctica como herramienta para la enseñanza del ahorro de energía, en la formación de los alumnos del programa de Ingeniería en Control y Automatización de la ESIME Zacatenco del IPN.

II. METODOS DE CONTROL DE FLUJO

En los procesos industriales, laboratorios y plantas piloto es necesaria la regulación de flujo. Esta se efectúa mediante un elemento final de control mediante dos formas que pueden ser: estrangulamiento en la línea donde el ventilador se encuentra trabajando a velocidad nominal (constante); velocidad variable donde solo se entrega la energía necesaria para mover el fluido.

A. Velocidad constante

En los ventiladores las compuertas de estrangulamiento y/o válvulas se utilizan como métodos de control de flujo en la succión o descarga. Las compuertas pueden ser de álabes opuestos, paralelos y cónicas; se colocan en la succión donde requieren una caja de entrada que adapte la geometría de la compuerta a la entrada del ventilador, si se colocan en la descarga este dispositivo no es necesario. Las válvulas más usadas son las de mariposa y esférica. Otro método son los álabes de entrada variable, son de fácil adaptación y existen del tipo cónico y cilíndrico y se colocan en la succión; pueden ser manuales o automáticos. Estas técnicas de regulación de flujo mantienen la velocidad angular del ventilador constante.

B. Velocidad variable

Este método de regulación es de los más eficientes, ya que el variador de frecuencia mantiene un control de la potencia eléctrica entregada al ventilador, teniéndose un control de la velocidad del motor y del flujo impulsado. Este tipo de control de flujo controla la frecuencia del motor eléctrico para variar la velocidad del motor, de acuerdo con la siguiente relación:

$$\omega = \frac{120 \times f}{NP} \tag{1}$$

En donde ω es la velocidad angular del motor en rpm, f es la frecuencia en Hz, y NP es el número de polos del motor eléctrico. El variador de frecuencia energiza, protege y varía la velocidad del motor sin ningún accesorio entre éste y la carga. La ventaja principal del variador de velocidad es que disminuye los costos de energía eléctrica generando una reducción considerable en los costos de operación.

C. Leyes de afinidad

Las leyes de afinidad establecen que la variación del flujo, presión y potencia respecto a la velocidad angular de una turbomáquina es la función líneal, cuadrática y cúbica respectivamente (ecuación 2). Estas consideran que la eficiencia se mantiene constante. Las leyes de afinidad demuestran que las curvas características se comportan de la misma manera para bombas similares.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{N_1}{N_2} \qquad \frac{H_1}{H_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2 \qquad \frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{N_1}{N_2}\right)^3 \tag{2}$$

En la ecuación anterior; Q representa el flujo en m^3/s, N es la velocidad angular en rpm; H es la presión del ventilador en Pa; P es la potencia suministrada por el motor en kW. Los subíndices 1 y 2 representan las condiciones inicial y final. La figura 2 muestra el comportamiento del flujo, presión y potencia en función de las rpm del motor.

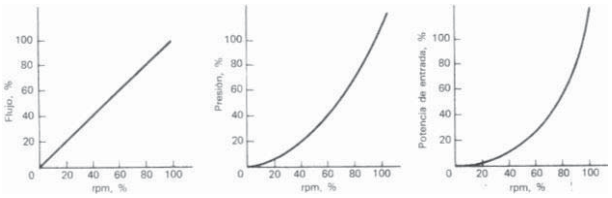


Fig. 2. Comportamiento del flujo, presión y potencia en función de la velocidad angular [3].

III. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La instalación didáctica se usa para realizar prácticas de medición de flujo y presión, y control de procesos en la carrera de Ingeniería en Control y Automatización de la ESIME Zacatenco (figura 3). Los elementos que conforman la instalación son un ventilador centrífugo, placa de orificio, tubo Venturi, tubo Annubar, válvula, tablero de control, transmisores de presión y enderezadores de flujo. El flujo se hace circular por una tubería de PVC hidráulico cédula 40 de 101.6 mm (4 plg) y 76.2 mm (3 plg) de diámetro montada en una estructura de acero. La instalación tiene un tablero de control con un PLC, un variador de frecuencia y un convertidor de señal que se utilizan para el control de presión.

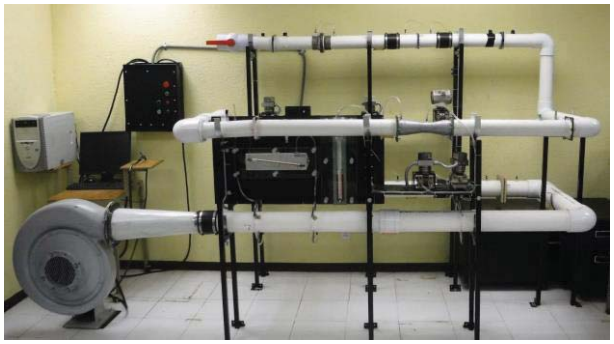


Fig. 3. Instalación didáctica para instrumentación y control de procesos.

A. Ventilador centrífugo

El ventilador tiene un rodete de álabes radiales, se acciona con un motor eléctrico trifásico de 3 kW de corriente alterna, alimentado a 255 V de CA, corriente eléctrica de 10 A y frecuencia de 50 Hz. El motor tiene una velocidad angular nominal de 2 850 RPM y está acoplado directamente al ventilador.

B. Variador de frecuencia y válvula

La regulación a velocidad se realiza con un variador de frecuencia PowerFlex 4, tiene un teclado para mando local, pantalla de monitoreo y conexión para mando remoto. Se alimenta de 200 V de CA a 240 V de CA con una potencia de 0.2 kW a 3.7 kW (0.25 hp a 5 hp), una corriente de 17.5 A. La frecuencia de salida se programa en un intervalo desde 10 Hz a 120 Hz, compensado por deslizamiento de tensión/frecuencia, protección contra sobrecarga del variador, regulación por rampa y arranque ligero, la programación se realiza mediante el teclado integrado. Tiene módulos de comunicación ControlNet, DevideNet, EtherNet, Profibus DP, BACnet y LonWorks opcionales y RS-485 integral.

La regulación de flujo a velocidad constante se realiza con una válvula esférica de 76.2 mm (3 plg) de diámetro de PVC hidráulico cédula 40. Esta se localiza al final de la instalación experimental. La válvula también se usa como medio para perturbar el sistema cuando se controla la presión.

C. *Instrumentación*

Para medir el flujo en la instalación se empela un tubo Venturi diseñado y construido de acuerdo a la norma ISO 5167-4:2003. El tubo se manufacturó de placa de acero al carbón. Su relación de diámetros es de 0.72 y el diámetro de la garganta es de 5.56 mm. Su coeficiente de descarga se obtuvo de forma experimental y es de 0.95. La presión diferencial del Venturi se mide con un transmisor de presión diferencial ajustado a 5 plg H_2O, este se alimenta a 24 V de CD y tiene una señal de salida de 4 mA a 20 mA de CD.

La velocidad angular del motor se midió con un tacómetro óptico con resolución de 0.1 RPM de 2.5 RPM a 9 999 RPM y de 1.0 RPM a más de 1 000 RPM, alcance desde 2.5 RPM a 100 000 RPM y precisión de ±0.05%. La potencia consumida se midió con un analizador de energía Fluke 43B. El analizador mide hasta el armónico 51 de tensión eléctrica, corriente eléctrica y potencia, así como distorsión total por armónicos. Mide también tensión eléctrica, factor de potencia, factor de potencia de desplazamiento, potencia activa, potencia aparente y potencia reactiva para sistemas trifásicos balanceados, midiéndose en una sola fase. En la figura 4 se muestra el analizador y su conexión en la salida del variador de frecuencia que se encuentra en el tablero de control.



Fig. 4. Analizador de energía conectado en la salida del variador de frecuencia.

La temperatura se con un termómetro de líquido en vidrio de Hg de inmersión parcial marca KESSLER, tiene un alcance de -1 °C a 51 °C y una resolución de 0.1 °C. La señal de salida del transmisor de presión se midió con un multímetro YOKOGAWA, modelo TY710 en su función de ampérmetro. Se empleó el alcance de 50 mA, el cual tiene una resolución de 0.001 mA y exactitud de 2% de la lectura + 10 dígitos.

IV. Ahorro de Energía

Para determinar el ahorro de energía se requieren comparar los dos métodos de regulación válvula (velocidad constante) y variador de frecuencia (velocidad variable). Por lo que se caracterizó el flujo regulando con el variador de frecuencia. Después se operó el ventilador a velocidad máxima regulándose el flujo con la válvula para igualar los flujos obtenidos con el variador de frecuencia.

El flujo se obtuvo de la ecuación del tubo Venturi (ecuación 3) y la ecuación de estado (ecuación 4) para determinar la densidad del aire manejado por la instalación experimental. La potencia consumida por el motor se obtuvo directamente del analizador de calidad de energía en kW.

$$q_m = \frac{C A_2}{\sqrt{1-\beta^4}} \sqrt{2\rho\left(P_1 - P_2\right)} \tag{3}$$

$$\rho = \frac{p_l + P_{atm}}{R\left(t + 273.15\right)} \tag{4}$$

En las ecuaciones anteriores: q_m, es el flujo másico en kg/s; C, es el coeficiente de flujo adimensional del Venturi; A_2, es el área de la garganta del Venturi en m^2; β, es la relación de diámetro adimensional; ρ, es la densidad del aire en kg/m^3; P_1-P_2, es la diferencia de presiones el tubo Venturi en Pa; P_l, es la presión en la línea en Pa; P_{atm}, es la presión atmosférica en Pa; t, es la temperatura del flujo de aire en °C.

A. *Método de celocidad constante*

Se determinaron 6 flujos distribuidos en toda la apertura de la válvula esférica, realizándose las mediciones correspondientes para determinar el flujo. En la figura 5, se muestra el flujo correspondiente a cada obturación de la válvula. Se aprecia que el flujo máximo manejado por el ventilador es 0.1 kg/s.

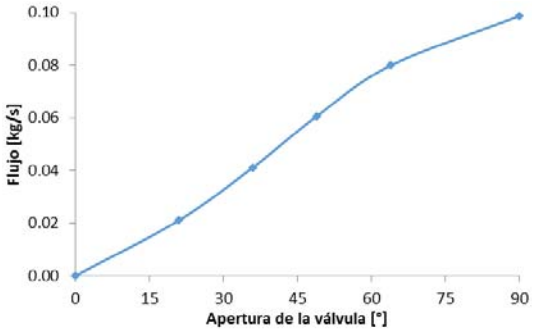


Fig. 5. Analizador de energía conectado en la salida del variador de frecuencia.

En cada condición de flujo obtenido con la válvula se midieron la velocidad angular y la potencia consumida por el motor eléctrico. En la figura 6, se muestra la potencia consumida por el motor eléctrico para cada flujo de la figura 5. Se observa que la potencia no tiene cambios considerables debido a que el ventilador permanece trabajando a plena carga, las variaciones se encuentran entre 0.57 kW y 0.55 kW.

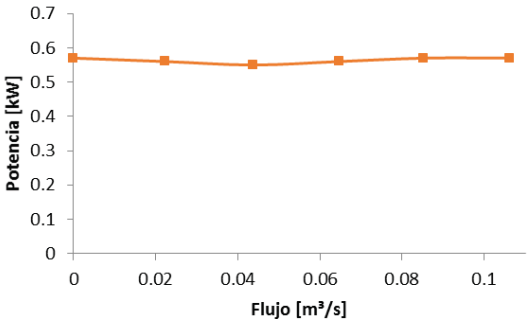


Fig. 6. Potencia consumida por el motor eléctrico a velocidad constante.

B. *Método de velocidad variable*

Con el método de velocidad variable, se generaron seis condiciones de flujo que correspondieron a frecuencias con incrementos cada 10 Hz. En la figura 7 se muestra el comportamiento de flujo a diferentes frecuencias de operación, se observa que el flujo máximo corresponde a 0.10 kg/s.

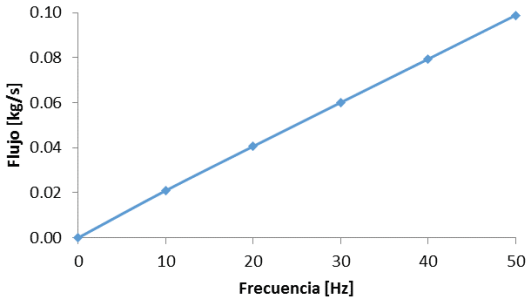


Fig. 7. Variación del flujo a diferentes frecuencias de operación.

Obtenidos los flujos se midió la potencia consumida por el motor a las diferentes frecuencias operadas. En la figura 8, se muestra el comportamiento de la potencia al flujo máximo (3 000 rpm) es la misma que la potencia consumida por la válvula al flujo máximo, siendo esta de 0.55 kW. Por otro lado, de la figura se observa que al reducirse la frecuencia la potencia disminuye, lo que genera un ahorro de energía al emplear el variador de frecuencia como método de regulación de flujo.

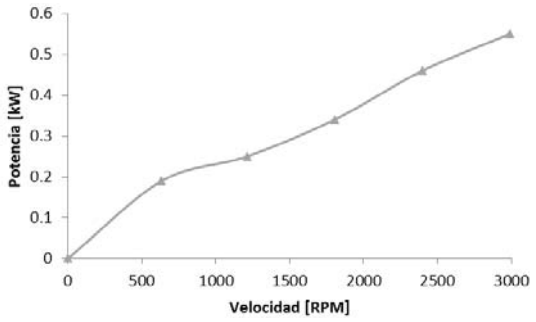


Fig. 8. Potencia consumida por el motor regulando con variador de frecuencia.

C. *Ahorro de energía*

Teniendo caracterizada la potencia consumida por ambos métodos de regulación de flujo. En la figura 9 se realiza la comparación entre las gráficas de las figuras 6 y 8, en la que el área entre las dos curvas es la oportunidad de ahorro de energía que se presenta con el variador de frecuencia. Para el 60% del flujo, la potencia consumida con la válvula fue de 0.54 kW y de 0.34 kW para el variador de frecuencia. Lo anterior genera un ahorro de energía 0.20 kWh considerando que el equipo opera una hora a estas consiciones.

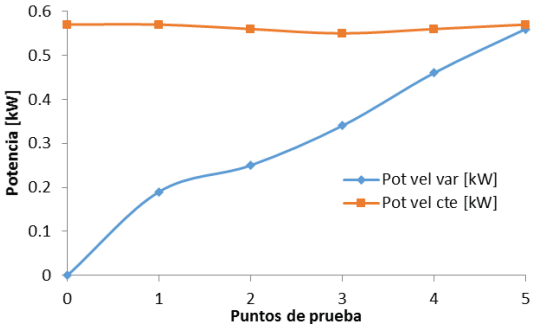


Fig. 9. Comparación de la potencia consumida por ambos métodos.

V. CONCLUSIONES

Se demostró el uso de una instalación experimental didáctica como una herramienta para formar a los alumnos del programa de ingeniería en Control y Automatización de la ESIME Zacatenco en los temas de ahorro de energía mediante la regulación de flujo.

Se obtuvo que al regular el flujo con el variador de frecuencia el ventilador centrífugo ofrece un menor consumo de potencia por lo que este tiene la ventaja del ahorro de energía respecto al método de regulación con válvula lo que se puede traducir en una reducción de costos de operación en los procesos.

La estimación del ahorro de energía está en función del escenario de operación en donde se quiera implementar el método de regulación de flujo a velocidad variable, puesto que se debe analizar el tiempo en que opera el equipo a cada condición de flujo.

REFERENCIAS

[1] Comisión Federal de Electricidad. Informe Anual 2014

[2] Waide P. and Brunner C. U. Energy-Efficiency Policy Opportunities for Electric Motor-Driven Systems 2011. Energy Efficiency Series. IEA. France. 2011

[3] Richard W. Greene. (1992). Compresores: selección uso y mantenimiento. Atlacomulco No. 499-501, Fracc. Ind. San Andrés Atoto 53500 Naucalpan de Juárez, Edo. de México: McGraw-Hill.

[4] David William Splitzer. (1990). Variable Speed Drives Principles and Applications for Energy Cost Savings. Research Triangle Park, NC 27709, United States of America: Instrument Society of America.

[5] Barney L. Capehart, Wayne C. Turner, William J. Kennedy. (2003). Guide to Energy Management. 700 Indian Trail, Lilburn, GA 30047: The Fairmont Press, Inc.

Osciladores con fluctuaciones aleatorias para aplicaciones en el transporte de energía

J. A. Cárdenas-Valderrama [a], M. A. Quiroz-Juárez [a], O. Jiménez-Ramírez [a], R. Vázquez-Medina [b]

[a] Instituto Politécnico Nacional, ESIME Culhuacan, Av. Santa Ana 1000, Col. San Francisco Culhuacan, Coyoacán, CDMX, 04430, MÉXICO.
[b] Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Querétaro, Cerro Blanco 141, Col. Colinas del Cimatario, Querétaro, 76090, Querétaro de Arteaga, MÉXICO.

*ruvazquez@ipn.mx

***Resumen*— En este artículo se proporciona una visión general sobre los esfuerzos que la comunidad científica ha realizado sobre la investigación de la alta eficiencia en el transporte de energía de la fotosíntesis, causada por la adición del ruido ambiental. Este proceso biológico tiene comportamiento cuántico y además puede aproximarse por medio de un modelo clásico, por lo cual, en este trabajo, se muestra una caracterización mediante una red de osciladores acoplados con fluctuaciones aleatorias en el acoplamiento, la cual se sintetizada mediante amplificadores operacionales, para dicho proceso biológico. Los resultados experimentales mostrados, reafirman el fenómeno mediante la distribución no homogénea de la energía en la red.**

Keywords: Transporte de energía; osciladores con ruido; red de osciladores; mejoramiento de eficiencia.

I. INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis, en particular la ocurrida en la bacteria *chlorobium tepidum*, es el sistema biológico más estudiado, pues es un proceso que convierte la energía solar luminosa en energía química de forma limpia en el que el oxígeno es materia de desecho. El transporte de energía se lleva a cabo en el complejo FMO encargado de transferir al fotón desde la antena del clorosoma, hasta el centro de reacción, está constituido por 3 monómeros, los cuales contienen internamente 7 moléculas débilmente acopladas mostradas en la Fig. 1, en donde el fotón viaja hasta el centro de reacción. Algunos estudios recientes han demostrado que la fotosíntesis es un proceso biológico que tiene comportamiento cuántico coherente [1], [2] y [3], y debido a este, el transporte de energía tiene una alta eficiencia, cercana al 100%. Sin embargo, se ha demostrado que la alta eficiencia también es causada por la interacción entre el complejo de captación de luz y el entorno que lo rodea, en particular con el ruido ambiental [4] y [5], fenómeno conocido como ENAQT (por sus siglas en inglés, *environment-assisted quantum transport)*. Algunos investigadores como Rebentrost et al. [6], Chin et al. [7], Kassal et al. [8] y Shabani et al. [9] han desarrollado modelos cuánticos que evidencian el mejoramiento de la eficiencia mediante la adición fluctuaciones aleatorias. León-Montiel et al. [10] demuestran que el análisis del fenómeno ENAQT debe considerar un buen modelo de la transferencia final de los fotones al centro de reacción. Por otra parte, Eisfeld y Briggs [11] mostraron que el proceso biológico se puede describir de manera aproximada a través de un modelo clásico. Posteriormente León-Montiel y Torres [12] analizaron el mejoramiento del transporte de energía mediante ruido asistido para sistemas puramente clásicos. León-Montiel et al. [13] y [14] realizaron un experimento que emula el comportamiento del sistema biológico mediante una red de osciladores, en donde se concluye que la incorporación de ruido en el acoplamiento entre osciladores, genera una distribución no homogénea de la energía, la cual influye en la eficiencia en el transporte de energía. Sin embargo, no se tiene la certeza de que esta influencia esté bien definida, pues el uso de amplificadores operacionales considera que la red de osciladores es un sistema abierto. Hasta el momento no se ha generado una explicación que justifique porqué la eficiencia recae en un solo oscilador de la red de osciladores y del porqué se presenta en un oscilador en específico y no en otro.

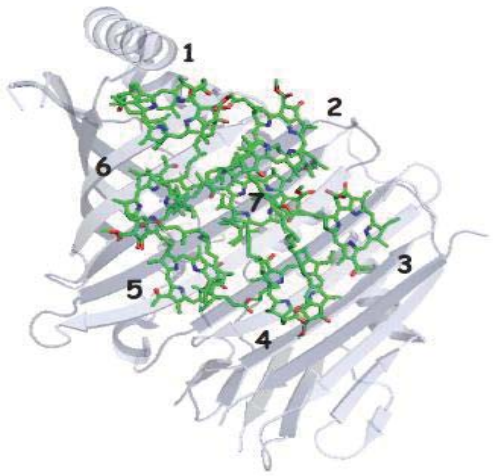


Fig. 1. Diagrama del Arreglo de moléculas de un monómero del complejo FMO.

II. Comportamiento Cuántico de la Fotosíntes

En años recientes, se realizó un experimento comandado por G. S. Engel [2], el cual consistió en irradiar al complejo FMO sintetizado mediante pulsos de láser de duración del orden de femtosegundos en un laboratorio especial aislado y sometido a una temperatura de 77 grados Kelvin, a este proceso se le denomina espectroscopia de femtosegundos, dando como resultado, comportamientos ondulatorios de la energía del fotón en una de las 7 moléculas tal como se muestra en la Fig. 2, un evento que causó asombro pues, se esperaban saltos cuánticos del fotón, al pasar de molécula en molécula. Este comportamiento ondulatorio sugiere considerar una evolución coherente del fotón, ya que el fotón estuvo en más de una molécula al mismo tiempo. La conclusión que se ha dado a este comportamiento es, que la naturaleza les ha otorgado a las moléculas del complejo FMO, mantener al fotón en un estado coherente, como si el fotón observara el camino más rápido de éste al centro de reacción al estar en más de una molécula a la vez, haciendo que el transporte de energía se dé de manera eficiente. El experimento anterior es el precursor de considerar comportamientos cuánticos en sistemas biológicos. Por otro lado, se ha sugerido que la eficiencia en el transporte de energía que se genera en el complejo FMO, se produce por la interacción que tiene la bacteria con el medio que lo rodea. Los

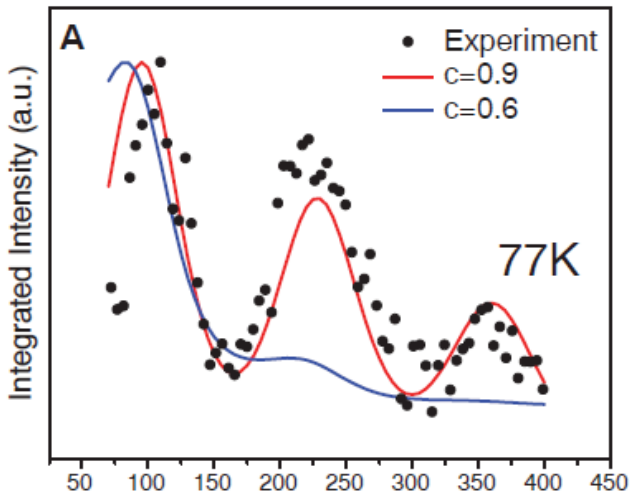


Fig. 2. Gráfica de la intensidad de eco del fotón en función de la diferencia de tiempo de los pulsos de láser (en femtosegundos). Los círculos rellenos muestran los datos experimentales mientras que las líneas sólidas reflejas el comportamiento del sistema cuántico simulado. El coeficiente c describe la correlación cruzada entre dos de los monómeros del complejo FMO.

trabajos realizados por M. Mosheni et al. [4] y M. Plenio et al. [5] muestran un fenómeno llamado ENAQT (por sus siglas en inglés, environment-assisted quantum transport) que consiste en el mejoramiento del transporte de energía debido a la adición de un ruido ambiental en el complejo FMO. El efecto causado por la adición de fluctuaciones externas cambia el estado cuántico del sistema haciéndolo decoherente, estado en el que se encuentran los sistemas a escala macroscópica modelados por sistemas clásicos. El resultado es un modelo que considera propiedades cuánticas y clásicas.

III. Modelos Cuánticos de la Fotosíntesis

Algunos investigadores han caracterizado al sistema biológico de captación y transporte de la energía solar luminosa que interactúa con ruido modelos cuánticos. El modelo cuántico representa la dinámica de una sola excitación en una red de N sitios de interacción y está dado por el Hamiltoniano del acoplamiento débil,

$$H_S = \sum_{n=1}^{N} \epsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n\neq m}^{N} V_{nm} |n\rangle\langle m| \qquad (1)$$

donde n denota la energía de excitación de cada lado y el acoplamiento entre las energías n y m están descritos por ϵ_n y V_{nm}. Para describir la dinámica del sistema al interactuar con ruido ambiental se describe por un modelo Markoviano utilizando el operador de Linblad $\Im$ dado por,

$$\frac{\partial \rho_{nm}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar}[H_S, \rho]_{nm} + \Im_{def}[\rho]_{nm} + D[\rho]_{nm} \qquad (2)$$

donde la interacción del sistema con el ambiente que lo rodea está descrita por el operador de Linblad la cual describe la tasa del defasamiento. Esto quiere decir que la eficiencia en el transporte de energía está en función del defasamiento. Rebentrost et al. [5], desarrollaron un modelo cuántico en el que demostraron que la eficiencia en el transporte de energía ocurrida en el sistema biológico, se mejora al interactuar el sistema hamiltoniano con el defasamiento inducido por fluctuaciones del entorno. También muestran que un excesivo defasamiento produce un transporte de energía deficiente. Concluyen que la máxima eficiencia ocurre cuando la tasa de decoherencia se iguala a las escalas de energía del sistema coherente, cabe mencionar que esto se cumple a temperatura ambiente. Shabani et al. [8] desarrollaron una modelo en el que no es necesario la suposición de que el sistema está débilmente acoplado. También introducen un análisis de error constructivo para estimar la precisión del modelo en el cálculo de la eficiencia. Mientras que León-Montiel et a. [10] corroboraron que, en los modelos antes descritos, no es posible tenerse la certeza de que el ruido asistido actúe como mejorador de la eficiencia en el transporte de energía. Por lo tanto, consideraron un cambio en el modelado de la transferencia de fotones final hacia el centro de reacción, haciendo más evidente el fenómeno ENAQT.

IV. Caracterización de la fotosíntesis mediante modelos clásicos

Los resultados obtenidos del trabajo realizado por Eisfeld y Briggs [11] demostraron que es posible tener una caracterización cuántica de la transferencia de energía fotónica en una cadena lineal y en el complejo FMO, incorporando el acoplamiento ambiental y construyendo la versión clásica de los mismos sistemas mediante la matriz de densidad, al relacionar la ecuación cuántica de Schrodinger con una ecuación clásica para osciladores armónicos acoplados con frecuencias que tienen las mismas propiedades estocásticas que las energías de transición cuántica. Y después, en el trabajo de León-Montiel y Torres [12], incluyeron al modelo de Eisfeld, un proceso de decaimiento irreversible en la cuantificación de la energía. También demostraron que la alta eficiencia en el transporte de energía asistida por ruido se puede encontrar también en sistemas puramente clásicos de osciladores armónicos, sin importar que estos modelos puedan o no emular las propiedades de un sistema cuántico. La Fig. 3 muestra la comparación entre las eficiencias obtenidas del modelo cuántico y el modelo clásico que caracterizan el proceso biológico asistido por ruido ambiental. De esta forma, se ha

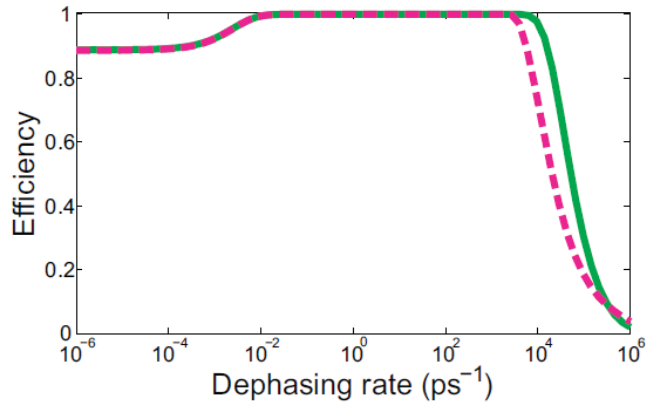


Fig. 3. Gráfica que muestra la eficiencia en el transporte de energía del complejo FMO como función de la tasa de defasamiento de un modelo cuántico (línea sólida) y un modelo clásico (línea punteada).

propuesto un modelo que describa la evolución temporal de un oscilador armónico con la inclusión de fluctuaciones aleatorias dado por la siguiente ecuación,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \Gamma \frac{dx}{dt} + \omega_o^2\left[1 + \phi(t)\right]\, x = 0 \qquad (3)$$

donde Γ es el coeficiente de amortiguamiento, ω_o es la frecuencia natural del oscilador y $\phi(t)$ describe un proceso estocástico Gaussiano con promedio igual con cero como señal de ruido. Con base en esta ecuación, León-Montiel et al. [13] desarrollan un experimento en el que se tenía un sistema oscilatorio eléctrico (circuito RLC), en donde la capacitancia equivalente estaba determinada por las conmutaciones de un arreglo de capacitores en serie, esto para simular la interacción del ruido ambiental en el sistema tal como se muestra en la Fig. 4. Los resultados experimentales muestran una alta eficiencia en el transporte de energía mediante el ajuste de la frecuencia de las fluctuaciones sintetizadas.

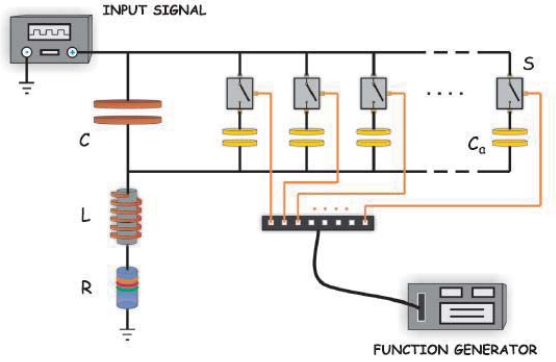


Fig. 4. Esquema del oscilador eléctrico RLC con ruido en el coeficiente de amortiguamiento. Las Fluctuaciones aleatorias son introducidas al conmutar los switchs del arreglo de capacitores mediante un generador de ondas arbitrarias.

Un excelente manual de estilo para artículos científicos se encuentra en [7]. Más tarde, León-Montiel et al. [14] hicieron un experimento mediante la construcción de una red de circuitos osciladores RLC con acoplamiento capacitivo el cual emula el comportamiento del complejo FMO caracterizado por un sistema clásico con acoplamiento débil. La adición sintetizada de las fluctuaciones aleatorias fue realizada en uno de los acoplamientos como se muestra en la Fig. 5. El experimento arrojó como resultado, el mejoramiento de la eficiencia en el transporte de energía en uno de los osciladores de manera arbitraria como se ilustra en la Fig. 6, es decir; el fenómeno ENAQT se presentó en el oscilador 2 teniendo una mejora del 22.5% de su eficiencia. Por tal motivo, este experimento sugiere que la ruta más eficiente para el transporte de energía es a través del oscilador 2.

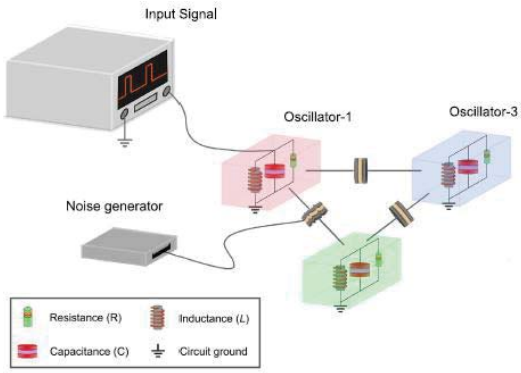


Fig. 5. Esquema de la red de osciladores acoplados de forma capacitiva. Cada oscilador es un circuito RLC en paralelo. La adición de las fluctuaciones aleatorias se realizó al variar la capacitancia mediante un generador de ruido.

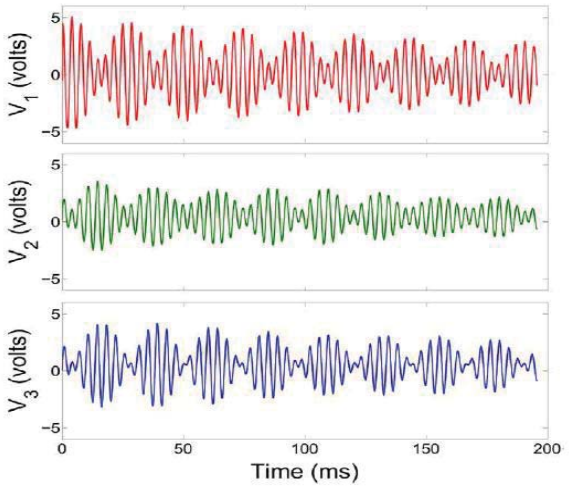


Fig. 6. Gráficas que muestran las series de tiempo de los voltajes de cada oscilador. Se ilustra que en el oscilador 2 se presenta el fenómeno de ENAQT.

Cabe señalar que, en este experimento, la red de osciladores fue sintetizada mediante una computadora analógica construido por amplificadores operacionales (Fig. 7), en donde las fluctuaciones aleatorias se realizaron mediante la variación de una de las ganancias.

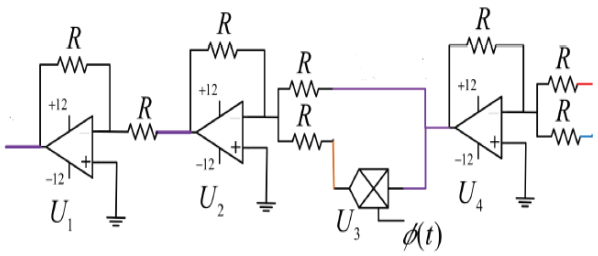


Fig. 7. Diagrama eléctrico de la construcción de la computadora analógica, mediante amplificadores operacionales.

V. Conclusiones

Como se había explicado anteriormente, refiriéndose al experimento de la red de osciladores acoplados, aún no se ha tenido la certeza del por qué la alta eficiencia ha recaído en un circuito oscilador en particular y no en otro. El hecho de que a construcción haya sido mediante amplificadores operacionales, sugiere pensar que el circuito es un sistema abierto (por las no linealidades de los amplificadores operacionales), sugiere pensar que la alta eficiencia pudo haberse presentado por la contribución de la fuente de alimentación del circuito y no del ruido como tal. Además, en los trabajos anteriormente expuestos, han propuesto diferentes variedades de fluctuaciones aleatorias, desde ruido blanco, hasta fluctuaciones con distribución gaussiana, pero no se ha mostrado las características óptimas del ruido tal que genere la máxima eficiencia en el transporte de energía.

Referencias

[1] Lee, H., Cheng, Y. C., & Fleming, G. R. (2007). Coherence dynamics in photosynthesis: protein protection of excitonic coherence. *Science*, *316*(5830), 1462-1465.

[2] Engel, G. S., Calhoun, T. R., Read, E. L., Ahn, T. K., Mančal, T., Cheng, Y. C., ... & Fleming, G. R. (2007). Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, *446*(7137), 782-786.

[3] Collini, E., Wong, C. Y., Wilk, K. E., Curmi, P. M., Brumer, P., & Scholes, G. D. (2010). Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, *463*(7281), 644-647.

[4] Mohseni, M., Rebentrost, P., Lloyd, S., & Aspuru-Guzik, A. (2008). Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer. *The Journal of chemical physics*, *129*(17), 11B603.

[5] Plenio, M. B., & Huelga, S. F. (2008). Dephasing-assisted transport: quantum networks and biomolecules. *New Journal of Physics*, *10*(11), 113019.

[6] Rebentrost, P., Mohseni, M., Kassal, I., Lloyd, S., & Aspuru-Guzik, A. (2009). Environment-assisted quantum transport. *New Journal of Physics*, *11*(3), 033003.

[7] Chin, A. W., Datta, A., Caruso, F., Huelga, S. F., & Plenio, M. B. (2010). Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes. *New Journal of Physics*, *12*(6), 065002.

[8] Kassal, I., & Aspuru-Guzik, A. (2012). Environment-assisted quantum transport in ordered systems. *New Journal of Physics*, *14*(5), 053041.

[9] Shabani, A., Mohseni, M., Rabitz, H., & Lloyd, S. (2012). Efficient estimation of energy transfer efficiency in light-harvesting complexes. *Physical Review E*, *86*(1), 011915.

[10] León-Montiel, R. D. J., Kassal, I., & Torres, J. P. (2014). Importance of excitation and trapping conditions in photosynthetic environment-assisted energy transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, *118*(36), 10588-10594.

[11] Eisfeld, A., & Briggs, J. S. (2012). Classical master equation for excitonic transport under the influence of an environment. *Physical Review E*, *85*(4), 046118.

[12] León-Montiel, R. D. J., & Torres, J. P. (2013). Highly efficient noise-assisted energy transport in classical oscillator systems. *Physical review letters*, *110*(21), 218101.

[13] León-Montiel, R. D. J., Svozilík, J., & Torres, J. P. (2014). Generation of a tunable environment for electrical oscillator systems. *Physical Review E*, *90*(1), 012108.

[14] León-Montiel, R. D. J., Quiroz-Juárez, M. A., Quintero-Torres, R., Domínguez-Juárez, J. L., Moya-Cessa, H. M., Torres, J. P., & Aragón, J. L. (2015). Noise-assisted energy transport in electrical oscillator networks with off-diagonal dynamical disorder. *Scientific reports*, *5*,

Tratamiento de aguas residuales por oxidación avanzada como tratamiento secundario con fotocatalizadores de película fina

Alfonso Espitia Cabrera
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Cd de México, México
Alfonso.espitiac@gmail.com
Griselda Gonzalez, Ana Martínez, Javier Elizardi
Departamento de Energía UAM-Azc.

Resumen — En este trabajo se presentan los resultados del tratamiento de aguas residuales provenientes de las descargas de servicios sanitarios y laboratorios de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco en una planta piloto que incluye coagulación-floculación- sedimentación y filtración con multicapa como tratamiento primario, seguido por ozonación y fotocatálisis con ultravioleta, como tratamiento secundario, con tres fotocatalizadores diferentes, consistentes en óxido de zinc; óxido de zinc dopado con plata y óxido de zinc dopado con zirconio, depositados como película fina por electroforesis sobre una malla de acero inoxidable US 100 y finalmente tratada el agua con adsorción con carbón activado como pulimento.

El tratamiento se evaluó en cada etapa fundamentalmente con los parámetros de la demanda Química de Oxígeno (DQO) y el Potencial de óxido reducción (ORP), como indicadores de la eficiencia y de la demanda biológica de oxígeno (DBO), reglamentada en la normatividad mexicana, obteniendo como resultados valores que cumplen con los límites máximos permitidos en los tres casos.

Palabra clave: Oxidación avanzada, fotocatálisis con película fina, película nano estructurada, tratamiento de agua

Introducción.

El tratamiento de aguas residuales en el país tradicionalmente se ha llevado a cabo con trenes de tratamiento, que incluyen la oxidación biológica aerobia para el tratamiento de la materia orgánica como es el caso de las descargas de aguas residuales municipales.

La oxidación avanzada es una alternativa que presenta algunas ventajas sobre la oxidación biológica y la oxidación química convencional por la rapidez del proceso, el no uso de consumibles ya que los oxidantes se generan in situ y sobre todo por el hecho de que el proceso puede ser discontinuo o por lotes si necesidad de pre-acondicionamiento ni tener la necesidad de mantener una población microbiana exista o no sustrato o materia orgánica.

El tratamiento biológico por su parte consiste en la utilización de microorganismos especializados con las enzimas necesarias para utilizar la materia orgánica como sustrato, para los procesos catabólicos que generan energía y anabólicos para generar nueva biomasa, que forman parte del metabolismo de los microorganismos.

Los organismos son altamente especializados y juegan un papel específico en la mineralización de compuestos orgánicos. La habilidad de una comunidad microbiana para descomponer compuestos orgánicos complejos depende de la versatilidad metabólica de sus miembros individuales. [1]

Los microorganismos se presentan en consorcios y generalmente involucran un número amplio de los mismos, los que participan en la oxidación biológica en número suficiente y cuando generan nueva biomasa, parte de la misma se tiene que reciclar para mantener una concentración constante en los reactores biológicos y el exceso se tiene que disponer como lodos y estos pueden ser residuos peligrosos en algunos casos.

Los requisitos generales para la oxidación biológica, se muestran en la siguiente pirámide [2]:

<table>
<tr><td colspan="3">Microorganismos</td></tr>
<tr><td colspan="2">Fuente de energía</td><td>Fuente de energía</td></tr>
<tr><td colspan="2">Humedad</td><td>pH</td></tr>
<tr><td colspan="2">Nutrientes</td><td>Temperatura</td></tr>
<tr><td>Ausencia de toxicidad</td><td>Remoción de metabolitos y biomasa en exceso</td><td>ausencia de organismos competitivos</td></tr>
<tr><td colspan="3">OXIDACIÓN BIOLÓGICA</td></tr>
</table>

Fuente. Adaptado de Cookson, 1955

Los reactores biológicos operan las 24 horas, y deben de mantener las condiciones apropiadas para que los microorganismos oxiden la materia orgánica, es decir las condiciones de temperatura, pH, nutrientes disponibles y el oxígeno necesario, así como contar con la cantidad de sustrato suficiente, como se muestra en la gráfica:

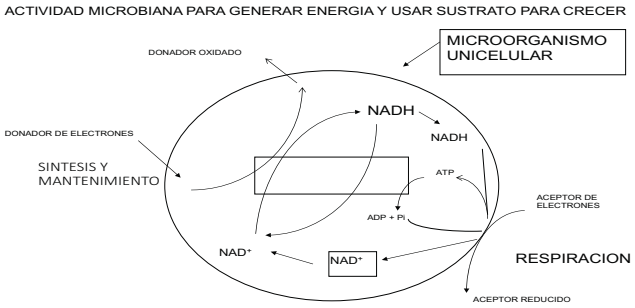


Figura 1 Oxidación Biológica Microbiana
Fuente: Adaptado de Suterson (2001) [3]

Es decir, la actividad microbiana involucra más pasos que unas solas reacciones directa y adicionalmente utilizan como receptor final el oxígeno que tiene un potencial de óxido reducción o su habilidad para aceptar electrones (1.23 V) menor que los oxidantes que se utilizan en oxidación avanzada como son el radical hidroxilo (2.8 V), el anión superóxido O^- (2.42 V) y el ozono (2.07). [4])

La oxidación biológica no es una reacción tan rápida como las reacciones químicas, ya que ocurre como respiración celular que involucra al menos previamente la glicolisis (hidrólisis) de carbohidratos, proteínas y grasas que integran la materia orgánica, la mineralización en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos en donde se genera energía y se transfieren electrones para el proceso de oxidación final en la cadena respiratoria.

La descarga de aguas residuales de la UAM unidad Azcapotzalco contiene una elevada carga orgánica proveniente de los servicios sanitarios y la preparación de comida, así como con la presencia de sustancias químicas, solventes, ácidos y bases provenientes de los laboratorios de las carreras de ingeniería química, metalúrgica y ambiental, así como de los talleres de diseño gráfico en donde utilizan colorantes y tienen una caseta de pintura con una cortina de agua, sustancias que no son biodegradables o difícilmente biodegradables.

Adicionalmente, las descargas ocurren durante las jornadas matutina y vespertina que se llevan a cabo de las 6:00 de la mañana a las 9:00 de la noche por razones de seguridad entre otras y esto ocurre de lunes a viernes, sin descargas prácticamente el día sábado y domingo, así como en los días festivos y vacaciones, es decir en esos períodos no existe materia orgánica que pueda servir como sustrato para una población microbiana, en el caso de que existiera oxidación biológica como tratamiento.

En la UAM-Azc. Existe en la actualidad una planta de tratamiento de agua conformada por un tren de tratamiento que recibe agua previamente triturada hacía un tren con la siguiente configuración:

- Recepción de agua cruda triturada
- Coagulación-floculación-sedimentación
- Filtración con antracita
- Oxidación avanzada con Ozonación
- Adsorción con carbón activado

Si bien ya en este momento existe oxidación avanzada con ozono, se propone que con el objetivo de alcanzar una descarga cero cumpliendo con la norma NOM -003 – SEMARNAT-1996 para reuso de agua tratada, utilizando esta para el riego de aguas verdes y los servicios sanitarios, se incremente este tren de tratamiento con un módulo de fotocatálisis y que se integre adicionalmente a la filtración con antracita un sistema de filtración multicapa con zeolita y arena silica.

El sistema propuesto tiene el siguiente esquema:

TRATAMIENTO PRIMARIO
COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN
FILTRACIÓN
Remoción de sólidos suspendidos y coloidales

TRATAMIENTO SECUNDARIO
OXIDACIÓN QUíMICA AVANZADA
OZONACIÓN, IONES OXHIDRILO, ANIÓN SUPERÓXIDO Y PERÓXIDO DE HIDRÓGENO
Remoción de solidos disueltos y volátiles

TRATAMIENTO TERCIARIO POR ADSORCIÓN CON CARBÓN ACTIVADO PARA REMOVER COLOR Y COMPUESTOS REFRACTARIOS

Principios de la Oxidación Avanzada

A diferencia de la oxidación química convencional que utiliza como oxidantes el cloro, compuestos clorados como el Dióxido de Cloro, Hipoclorito de Sodio o bien Permanganato, sustancias que son consumibles y que requiren almacenarse con los riesgos correspondientes. La oxidación avanzada implica la formación in situ del radical hidroxilo (°OH) por fotocatálisis, así como la formación por reacciones secundarias del anión superóxido y del peróxido de hidrogeno oxidantes que tienen un potencial de oxidación mayor que los

oxidantes convencionales, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Oxidantes avanzados y convencionales

Oxidante	E, Volts
°OH	2.8
O^-	2.42
O_3	2.07
H_2O_2	1.78
ClO_2	1.57
Cl_2	1.36
O_2	1.23

Fuente: Ziegrest at al [4]

La fotocatálisis se explica en la siguiente figura:

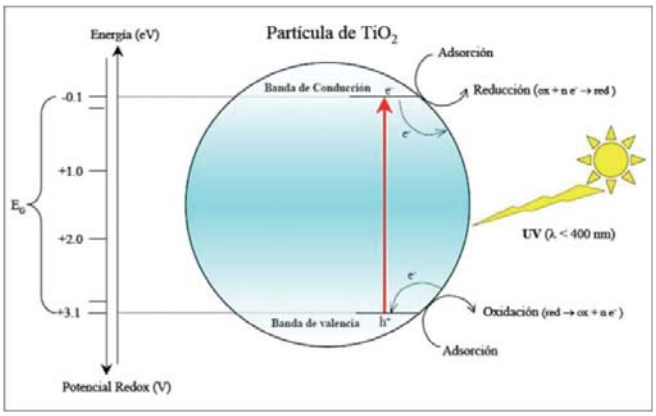


Figura 1. Proceso de fotocatálisis (adaptado de [5])

La radiación ultravioleta incidente sobre un semiconductor como el dióxido de titanio, libera a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva, participando el hueco en la formación del ion oxhidrilo y el electrón libre en la formación de un anión superóxido y en la formación de peróxido de hidrógeno, Oxidantes que también están presentes en las reacciones que ocurren.

El ozono por su parte también genera el ion oxhidrilo ^{o}OH de acuerdo con las siguientes reacciones, en presencia de agua:

$O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2(^{o}OH)$ (1)
$O_3 + H_2O \rightarrow HO^- + 2(^{o}OH)$ (2)

En el caso de la fotocatálisis, utilizando un semiconductor (SC) como el dióxido de Titania, TiO_2 o el óxido de zinc ZnO, expuesto a radiación UVC (menor de 300 nm), se genera un par electrón libre y un hueco con carga positiva. e^- y h^+ como se muestra en las siguientes reacciones [6]:

$h\nu + (SC) \rightarrow e^- + h^+$ (3)

Y en presencia de agua:

$h^+ + H_2O \rightarrow {}^{o}OH + H^+$ (4)
$e^- + O2 \rightarrow {}^{o}O_2^-$ (5)
${}^{o}O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2^{o}$ (6)
$HO_2^{o} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$ (7)

Especies que pueden oxidar a compuestos orgánicos RH o materia orgánica convencional CHON de la siguiente manera:

$RH + {}^{o}OH \rightarrow {}^{o}R + H_2O$, y (8)
${}^{o}R + {}^{o}OH \rightarrow ROH \rightarrow CO_2 + H_2O$ (9)

En este trabajo en lugar de utilizar partículas de dióxido de titanio se uso como material fotocatalítico una pelicula fina nanoestructurada de oxido de zinc sobre una malla de acero inoxidable US 100 que tiene una abertura de 149 micras. Así como oxido de zinc dopado con plata y óxido de zirconio.

Metodología

Para llevar a cabo estas actividades se utilizó la siguiente metodología:

1. Fabricación de fotocatalizadores de óxido de zinc, utilizando como precursor acetato de zinc el cual se hidroliza en una celda y por electroforesis se deposita como hidróxido de zinc sobre una malla de acero inoxidable US 100 y posteriormente se calcina a 500ºC durante dos horas para la obtención de una película nano estructurada de óxido de zinc. [1]
2. Fabricación de los fotocatalizadores dopados con plata y zirconio utilizando la misma técnica que con el óxido de zinc añadiendo trazas de circonio y sulfato de plata
3. Construcción de un tren de tratamiento a nivel planta piloto de 600 l con los procesos descritos.
4. Diseño del experimento teniendo como variable independiente la disminución de la DQO, y el potencial de óxido reducción en mV después de cada proceso de oxidación (ozonación y fotocatálisis) y el color registrando el pH dado que la medición del color puede cambiar con el pH de la muestra.
5. Toma de muestra y Caracterización de la DQO, ORP Sólidos suspendidos y oxígeno disuelto (a 5ºC) y color del agua residual cruda.
6. Corrida de la experimentación por triplicado
7. Caracterización de los mismos parámetros del agua residual tratada en cada fase del experimento
8. Análisis de la información y discusión
9. Cálculo de resultados y conclusiones

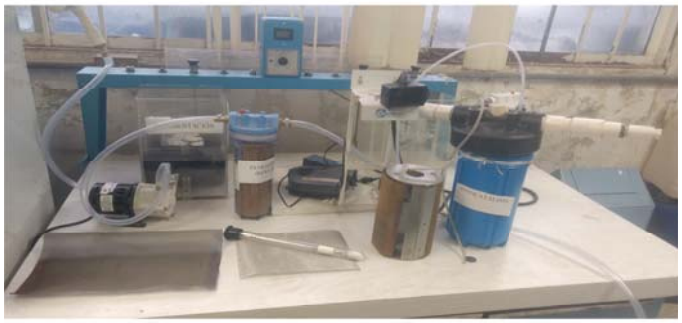


Figura 2. Tren de tratamiento

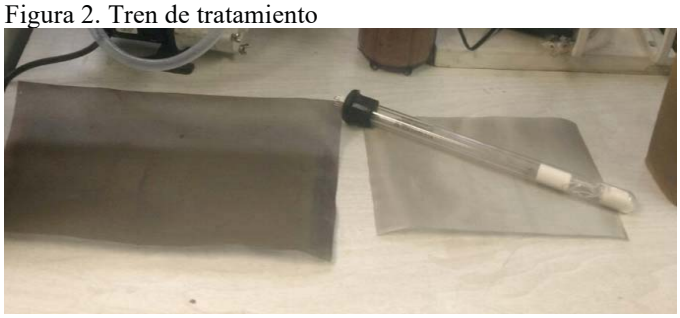


Figura 3. Malla con película y sin película

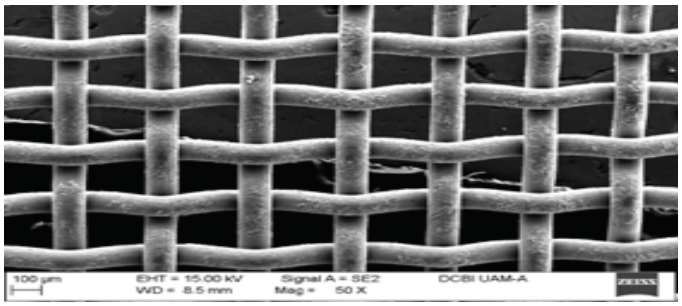


Figure 4. Imagen MEB 50 X de la malla cubierta con ZnO

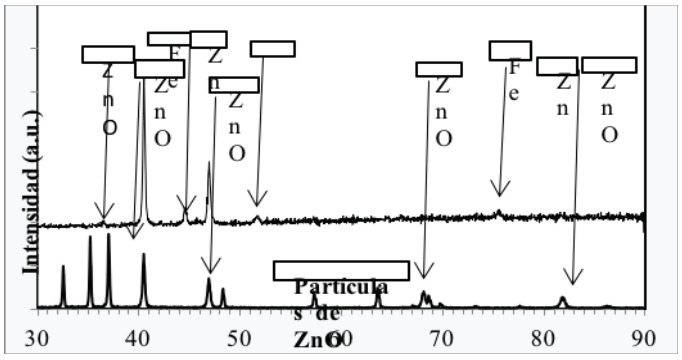


Figura 5. Difractograma de la malla recubierta con ZnO

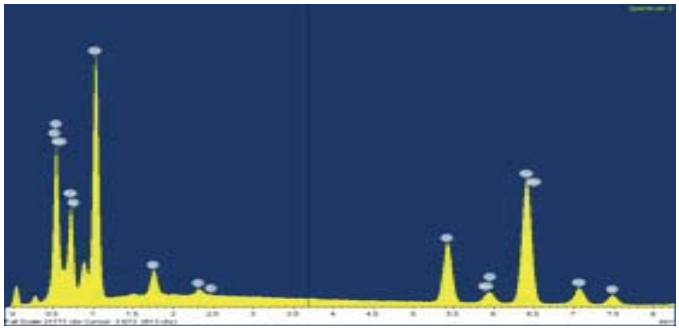


Figura 6. Espectro de energía dispersiva de la película de ZnO depositada sobre la malla de acero inoxidable

Las variables que se evaluaron se realizaron en muestras que se mantuvieron en refrigeración.

Durante la fotocatálisis se alimentó aire en flujo ascendente para propiciar el mezclado, incrementando al mismo tiempo el Oxígeno disuelto.

Resultados

Muestra	pH	SS mg/l	Color, NTU	ORP Volt	O.D m/l	DQO mg/l
Agua cruda	7.46	384.3	1400	-60	5.6	1241.2
Filtración multicapa	7.59	98.3	533.3	-43	6.3	513.7
Coagulación floculación sedimentación	6.99	6.33	120.7	-60.7		437.9
Ozonación	7.98	9.0	183.3	-20.5	9.6	240.8
Fotocatálisis con ZnO	8.92	9.0	210.33	16.7	9.8	186.3
Fotocatálisis con ZnO-Ag=	8.55	6.3	155.3	-11.7	10.2	188.2
Fotocatálisis con ZnO-ZrO	8.71	6.7	154.7	-12.9	10.	195.5
Carbón activado de FC con ZnO	9.62	6.3	74	33.3	11.6	27.8
Carbón activado de FC con ZnO-AgO	9.9	4.3	81.67	11.1	11.86	31.2
Carbón activado de FC con ZnO-ZeO	9.9	6.7	78.33	19.27	11.9	51.8

FC = fotocatálisis

Los resultados presentados muestran el siguiente comportamiento con relación a la Demanda química de oxígeno, DQO y el potencial de óxido reducción, ORP, parámetros que se consideran representativos de la eficiencia del tratamiento, toda vez de que aun cuando la DQO no está reglamentada, esta siempre es mayor que la DBO la cual no debe de ser mayor de 60 mg/l para cumplir con la normatividad vigente para descarga a alcantarillas y para reuso como agua tratada. Señalando que al final de tratamiento con los tres fotocatalizadores se alcanzaron valores menores, por

lo que el tratamiento utilizando este tipo de trenes de tratamiento es exitoso.
Por parte de la ORP, este parámetro es un indicador del estado de oxidación del agua tratada y debido a que puede medirse en forma directa con un electrodo, es una manera rápida de evaluar la eficiencia del proceso y en los tres casos se muestra que los valores medidos indican que ocurre oxidación,

Se presentan las siguientes gráficas que describen la eficiencia del proceso de tratamiento

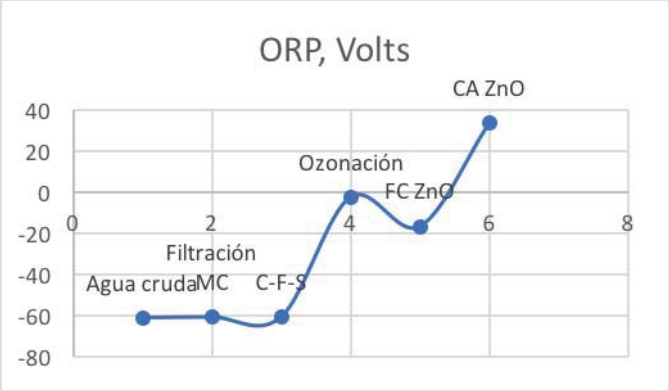


Figura 7. Variación del ORP con ZnO para fotocatálisis

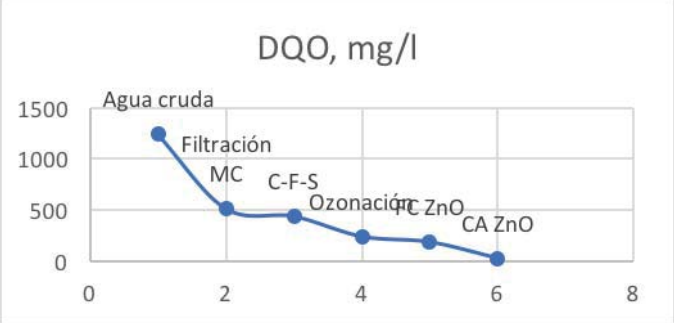


Figura 8. Variación de DQO con ZnO para fotocatálisis

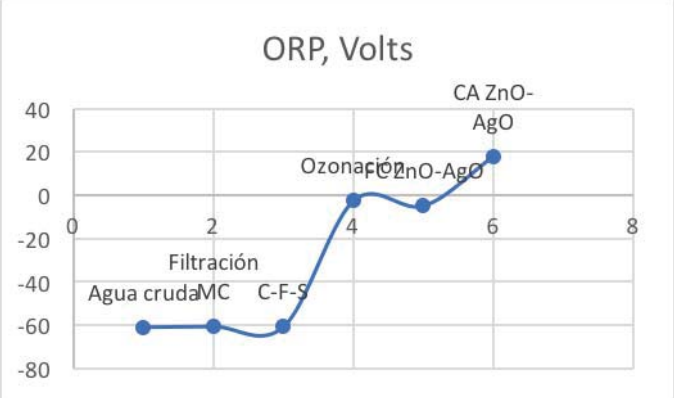


Figura 9. Variación de ORP con ZnO-AgO para fotocatálisis

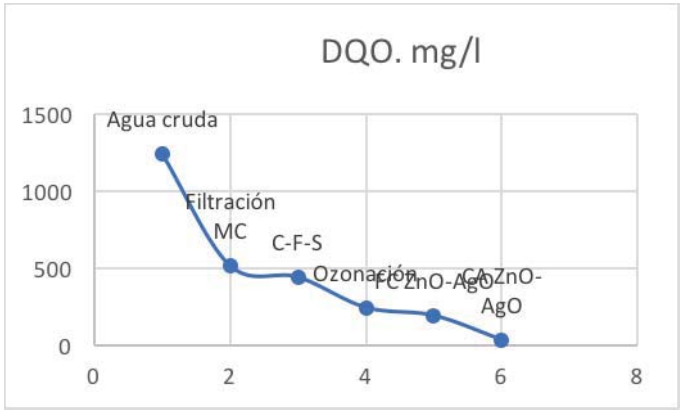


Figura 10 Variación de DQO con ZnO-AgO para fotocatálisis

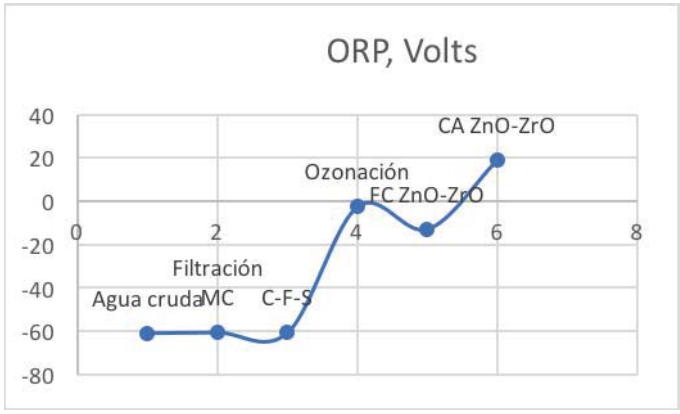


Figura 11. Variación de ORP con ZnO-ZrO para fotocatálisis

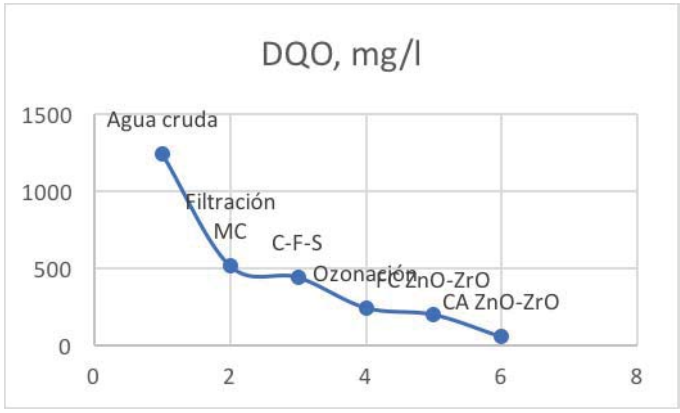


Figura 12. Variación de DQO con ZnO-ZrO para fotocatálisis

Conclusiones

El tratamiento del agua con estos trenes de tratamiento resultó exitoso, sin embargo, la oxidación avanzada por sí sola no es suficiente para alcanzar valores que cumplan con la norma 002, se requiere el uso de carbón activado para que esto ocurra.

De acuerdo con los resultados mostrados, el mejor fotocatalizador fue el Óxido de Zinc, aun cuando en los tres casos se alcanzaron valores que cumplen con la normatividad.

Referencias

[1].Alvarez P.J., Guevara P. E. “Biorremediación y atenuación natural de acuíferos contaminados por sustancias químicas peligrosas” CDCH-UC, Venezuela 2003.
[2] Cookson J. (1995) Bioremediation Engineering Design and Application. N.Y. Mc Graw-Hill, USA 1995.
[3] Sutherson S “Natural and Enhanced Remediation Systems” Arcadis Lewis USA 2001 pp 91.Siegrest R.KL et al (2001) “In situ Chemical Oxidation Using Permanganate” batelle Press, USA pp 7.
[4] Siegrest R.KL et al (2001) “In situ Chemical Oxidation Using Permanganate” batelle Press, USA pp 7.
[5] Malato S “Solar Detoxification“ Chapter 4, edition of UNESCO, 2002.
[6] Herrman J.M. “Heterogeneous Photocatalysis: State of the art and present applications” Topics in Catalysis, 34, 2005.

Optimización de la producción de lípidos en Botryococcus braunii y Scenedesmus sp. mediante nanopartículas de MgO, para su uso en biocombustibles

B. E. Chávez Sandoval[1]*., L.G. Flores Reyes[2]., M.L. Moreno Rivera[2].,
E.J. Galindo Pérez[3]., M.M. González Brambila[1] ., F. Garcìa Franco[3] y H. J. Ávila Paredes[4].

[1]Departamento de Energía, UAM-Azcapotzalco, Ciudad de México, México
[2]Departamento de Ciencias Básicas, UPIBI-IPN, Ciudad de México, México
[3]Departamento del Hombre y su ambiente, UAM-Xochimilco, Ciudad de México, México
[4]Departamento de Ing. de Procesos e Hidráulica, UAM-Iztapalapa, Ciudad de México, México

*blanchavez29@gmail.com

Resumen— Los biocombustibles son aquellos producidos a partir de la biomasa y que son considerados, por tanto, una energía renovable. Las microalgas se presentan como biomasa de tercera generación para la producción de biocombustibles ya que pueden acumular una gran cantidad de ácidos grasos, al menos 10 veces más que cualquier planta oleaginosa, además no se necesitan tierras de cultivo para su producción. por lo anterior, el objetivo del presente trabajo fue comparar el efecto de la adición de nanopartículas de MgO en los cultivos de las microalgas *Botryococcus braunii* y *Scenedesmus sp.* para evaluar su producción de lípidos, y con ello obtener biocombustibles líquidos; para lograrlo se sintetizaron y caracterizaron NPs de MgO de aproximadamente 15 nm de tamaño. Se ensayó la capacidad de las NPs de óxido de magnesio MgO para modificar la cantidad de lípidos producidos por *B. braunii* y *Scenedesmus sp.* Los resultados mostraron que la mayor producción de lípidos obtenida con *B. braunii* fue con el tratamiento de NPs al 20%, donde se logró optimizar la producción de lípidos hasta en un 95% respecto a la biomasa, mientras que para *Scenedesmus sp.* el tratamiento de NPs al 5% fue donde se obtuvo un contenido mayor de lípidos. Esto puede ser debido a que las NPs de MgO en contacto con las microalgas producen estrés a las células, induciendo un aumento en la producción de lípidos. Al realizar el análisis ANOVA se obtuvieron diferencias estadísticamente significativas para los resultados antes mencionados y los lípidos se caracterizaron como ácidos grasos de metil éster, mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR). Los lípidos así obtenidos se utilizarán en la producción de biodiésel y bioturbosina.

Palabras clave— Microalgas; nanopartìculas; lípidos; biocombustibles.

I. INTRODUCCIÓN

El incremento del precio del petróleo, la naturaleza finita de los combustibles fósiles y la preocupación con respecto al impacto ambiental, especialmente sobre la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), han establecido la necesidad de buscar nuevas fuentes energéticas; así como desarrollar tecnologías alternas para motores de combustión, que además aseguren la disponibilidad de alimentos a la población (Fig. 1) [1].

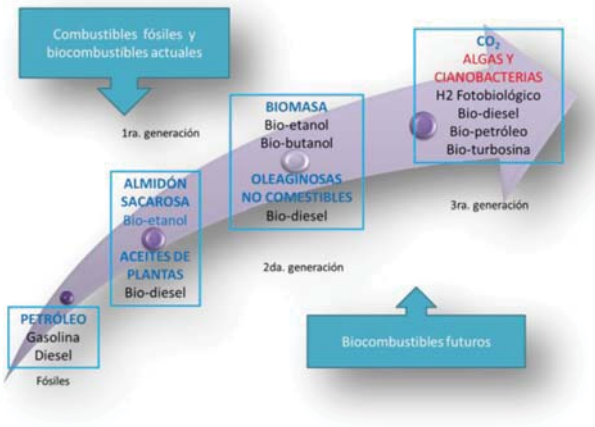


Figura 1. Evolución de los combustibles

La aplicación de nanomateriales a cultivos de microalgas incrementa el contenido lipídico, además las microalgas tienen la capacidad de absorción de contaminantes como fosfatos, nitratos, metales pesados, pueden acumular una gran cantidad de ácidos grasos y tienen un rendimiento por hectárea de cultivo de al menos 10 veces más alto que cualquier planta oleaginosa. Estudios previos (Tabla 1) han demostrado que el contenido lipídico en algunas microalgas puede ser modificado por varias condiciones de crecimiento, tales como: privación de Nitrógeno, deficiencia de silicio, fosfato, salinidad elevada, estrés por algunos metales pesados como cadmio o recientemente por nanomateriales [2].

Tabla 1. Condiciones de crecimiento que modifican el contenido lipidico.	Investigación realizada
Privación de nitrógeno	(Illman, et al., 2000)
Deficiencia de silicio	(Lynn, et al., 2000)
Limitacion de fosfatos	(Reitan, et al., 1994)
Salinidad elevada	(Rao, et al., 2007)
Estress por algunos metales pesados (Cd)	(Guschina and Harwood, 2006)
Co-inmovilizados en camas de alginato con la bacteria A. brazilense.	(Lebsky et al., 2001; de-Bashan et al., 2002)

Los nanomateriales permiten modificar la actividad microbiológica, por lo cual, se ha especulado que el uso de nano materiales en medios de cultivo para microalgas puede causar que la acumulación de lípidos sea activada [3 y 4].

Las nanopartículas de sílice u oxido de fierro pueden ser consideradas como un competidor de nutrientes por la célula, las estimula a un rápido consumo de nutrientes y a una acumulación de lípidos. Además varios compuestos químicos de alto valor pueden ser extraídos de las microalgas, tales como pigmentos, antioxidantes, ß-carotenos, polisacáridos, triglicéridos, vitaminas y ácidos grasos de metiléster, sintetizando distintos tipos, algunos de ellos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Ácidos grasos del aceite de algas

Ácidos grasos	Carbonos y dobles enlaces	Estructura química
Miristico	C14	CH3(CH2)12COOH
Palmítico	C16-0	CH3(CH2)14COOH
Palmitoleico	C16-1	CH3(CH2)5CH=CH(CH2)7COOH
Esteárico	C18-0	CH3(CH2)16COOH
Oleico	C18-1	CH3(CH2)7CH=CH(CH2)7COOH
léico	C18-2	CH3(CH2)4CH=CHCH2CH=(CH2)7COOH

Por lo que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto de las nanopartículas de MgO sobre *Botryococcus braunii* y *Scenedesmus sp,* en la producción de lípidos.

II. Desarrollo Experimental

El trabajo experimental de este proyecto se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Análisis de Procesos, de la UAM-Azcapotzalco.

Obtención de nanopartículas (NPs)

Para obtener las NPs se utilizó material de vidrio lavado con agua regia y agua doblemente des ionizada (Mili-Q) para remover cualquier traza de metales que pudiera interferir en el proceso. Se preparó una solución a 250 mM de MgO con agua desionizada, de esta solución se tomaron 50 mL para llegar a un volumen de 500 mL con concentración de 25 mM. Se agitó hasta obtener una dispersión homogénea, se calentó y agito hasta alcanzar ebullición inmediatamente después se le agregó citrato de sodio al 1% el cual actuó como agente reductor y estabilizador. Se obtuvo una solución final con una concentración de 1 mM, se dejó enfriar a temperatura ambiente manteniendo la agitación y se almacenó en un frasco estéril a 4 °C para su caracterización.

Caracterización de nanopartículas

Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante Espectrometría UV-Vis y por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El alga *Scenedesmus sp*. Fue obtenida del cepario del laboratorio de Ficología de la Facultad de Estudios Superiores (FES) Iztacala de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), dirigido por la Dra. Martha Martínez García. La cepa de la especie *Botryococcus braunii* se obtuvo el 8 de abril de 2013 en la Universidad de Texas código: UTEX-2441.

Cultivo de microalgas agregando NPs de MgO

Las dos cepas de microalgas fueron sometidas al tratamiento con las NPs sintetizadas con relación de % V descritas en la Tabla 3, se completó el volumen de operación con el inóculo de las microalgas en medio de cultivo BG11 en cada foto biorreactor.

Tabla 3 Condiciones experimentales establecidas para estimulación con NPs de MgO

	Botryococcus braunii			*Scenedesmus sp*		
%V NPs	0	5	20	0	5	20
V[ml] NPs	0	50	200	0	50	200
mM NPs MgO	0	1.25	5	0	1.25	5
V[ml] inóculo en BG11	1000	950	800	1000	950	8000
Denominación	B0	B5	B20	C0	C5	C20

Se prepararon seis fotobiorreactores y se colocaron en una incubadora acondicionada con luces LED de 70 W para mantener una temperatura constante de 25 ± 5 °C la que se monitoreó durante 48 días, se suministró O2 constante, requerido por ambas especies para su crecimiento, se monitoreo diariamente la densidad óptica (DO) mediante UV-Vis.

Recuperación de la biomasa

Se empleó una centrifuga marca Eppendorf modelo Centrifuge 5810R, a 4000 rpm durante 4 minutos, los sólidos se decantaron y se colocaron en cajas Petri, las que se secaron a 25°C durante 24 horas.

Extracción de lípidos

Se utilizó la norma mexicana NMX-AA-005-SCFI-2000 como método de análisis para la determinación de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, así como grasas, aceites incluye ácidos grasos,

jabones, ceras, hidrocarburos, aceites y cualquier otra sustancia susceptible de ser extraída con hexano.

Se empleó el equipo de rotavapor marca Büchi R-200 y la cuba de calentamiento incorporada al equipo B-490 a 70°C para evaporar al vacío el hexano y recuperarlo del proceso de extracción, se dejaron evaporar los restos de solvente en un desecador para posteriormente obtener el aceite del matraz y caracterizar la muestra.

Caracterización de lípidos por espectrofotometría IR.

Se empleó el equipo FT-IR Spectrometer Fontier marca Perkin Elmer, se realizó un barrido de fondo para eliminar interferencias propias del sitio donde se encuentra el equipo, enseguida se colocó una gota de la muestra en cuestión en el ATR y se efectuó el barrido en todo el espectro IR con 20 ciclos para cada muestra no volátil y con 4 ciclos para las muestras volátiles como el hexano.

Para el caso de *Botryococcus braunii*, se tomaron en cuenta las estructuras lipídicas que produce: La estirpe A produce esencialmente n-alcadienos y trienos, con cadenas de carbono de C23 a C33, algas de la estirpe B producen hidrocarburos triterpenoides, botryococenos de C30-C37 y escualenos metilados de C31-C34 y las algas de la estirpe L producen un hidrocarburo triterpenoico, licopidina [5].

Evaluación comparativa de B. braunii y Scenedesmus sp. para la producción de lípidos.

Se realizó un análisis estadístico ANOVA, para determinar si existen diferencias significativas en la producción de lípidos, cuando las microalgas crecieron en un medio con nanomateriales o cuando se mantuvieron en un medio sin nanopartículas.

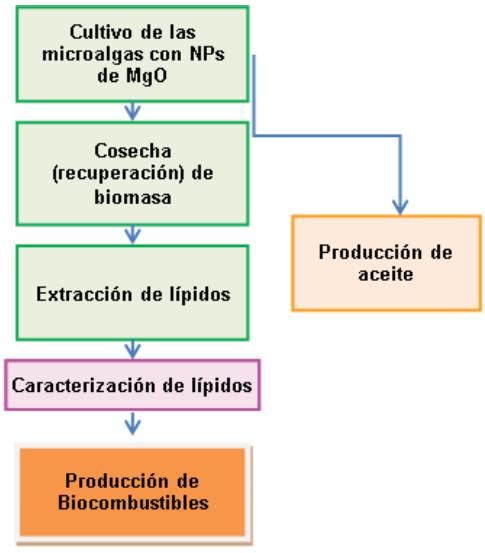


Figura 2. Metodología

III. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Obtención de nanopartículas (NPs)

Se llevó a cabo la síntesis de NPs de MgO (Fig.3) y se obtuvieron NPs de aproximadamente 14 nm de forma esfèrica, ela gente reductor actúo tambien como agente estabilizador.



Figura 3. Síntesis de NPs

Caracterización de nanopartículas

Las NPs obtenidas se caracterizaron por UV-Vis (Fig. 4), se obtuvo una lambda máxima de 209.5 nm.

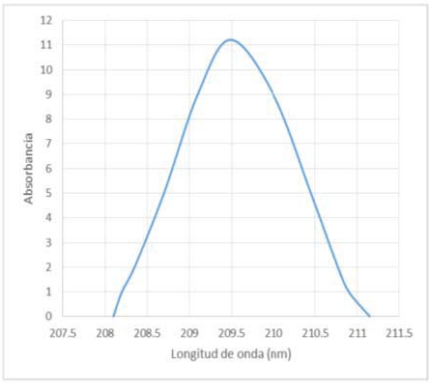


Figura 4. Barrido en el UV-Vis para las NPs de MgO

Cultivo de microalgas

Se obtuvieron los datos de crecimiento de las microalgas con muestreo de forma regular, anotando las fechas del muestreo, los días también fueron registrados (Figs. 5 y 6).

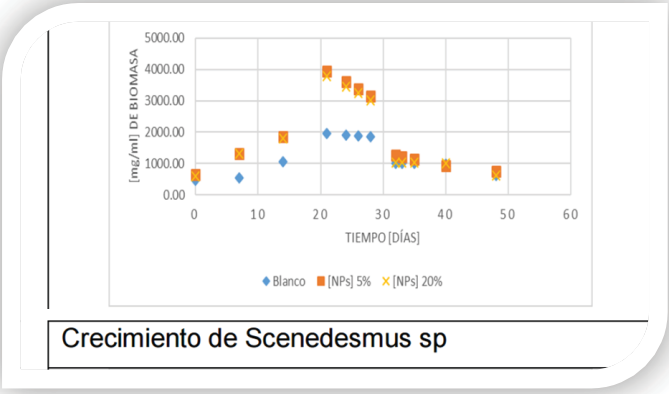


Figura 5. Curva de crecimiento de *Scenedesmus sp.*

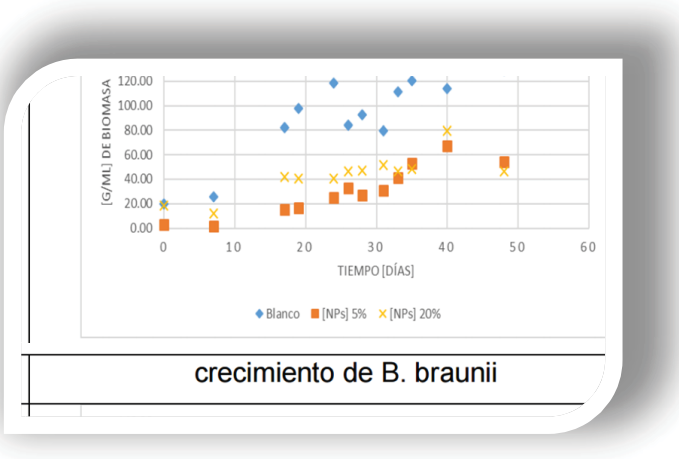


Figura 6. Curva de crecimiento de *B. braunii*.

En las figuras 5 y 6 se observa un incremento de biomasa considerable después de los 48 días experimentales y este crecimiento se puede relacionar con los parámetros fisicoquímicos, los cuales durante este lapso de tiempo llegaron a ser favorables, principalmente la temperatura que permitió el crecimiento óptimo de *B. braunii* y *Scenedesmus sp*.

El tratamiento para *B. braunii* con mayor crecimiento celular fue el tratamiento control (B0) llegando a concentraciones de 130 mg/ml, y en tanto que para *Scenedesmus sp* se obtuvo mayor concentración celular en los tratamientos con NPs de 5% y 20%, con 3946.36 y 3784.46 mg/ml respectivamente. Lo cual sugiere que las NPs tienen menor grado de interacción con las células de *B. braunii* comparado con la interacción probable con las células de *Scenedesmus sp*.

En las tablas 5 y 6 se observa la biomasa obtenida, lípidos y porcentaje en peso de lípidos de cada especie de microalga.

Tabla 4 Valores gravimétricos obtenidos para *B. brounii*

Botryococcus braunii			
Tratamiento	Biomasa seca (bs) [g]	Lípidos [g]	% peso lípidos
B0	26.3554	2.765	10.49
B5	1.4869	1.1012	74.06
B20	1.9073	1.8234	95.60

Tabla 5 Valores gravimétricos obtenidos para *Scenedesmus sp*.

Scenedesmus sp			
Tratamiento	W (bs) [g]	W lípidos[g]	% peso lípidos
C0	1.973	1.83	92.75
C5	2.817	2.7	95.85
C20	2.647	2.49	94.07

En las figuras 7 y 8 se observa la biomasa recuperada y los lípidos. Los tratamientos con mayor biomasa producida fueron B0 y C20, en decir para B. brounii no se obtuvo incremento en el crecimiento máximo celular con los tratamientos de NPs, en tanto, Scenedesmus sp si mostró un incremento en el crecimiento celular máximo con los tratamientos con NPs. Sin embargo las concentraciones obtenidas para los lípidos de cada foto biorreactor no tienen una relación directa entre el crecimiento celular de, presentándose que la mayor obtención de lípidos fue en el tratamiento en B20, llegando a una producción de 1.82g de lípidos recuperados, correspondiente a 95%w, para *B. braunii* Por otro lado, el tratamiento C5 presentó la mayor obtención de lípidos de los tratamientos de *Scenedesmus sp*. con 2.7 g de producción correspondiente al 95%w. Indicando con esto que las NPs permiten que las células de generen mayor cantidad de lípidos. Esto está relacionado con las condiciones anteriormente mencionadas sobre el estrés celular de las nanopartículas, permitiendo que estas condicione sean favorable para la producción de lípidos.

Se ha evaluado la producción a diferentes condiciones ambientales, generando entre un 30 y 50 % de su peso en proteínas, de un 20 a un 40 % en carbohidratos y de un 8 a un 15 % en lípidos [6 y 7].

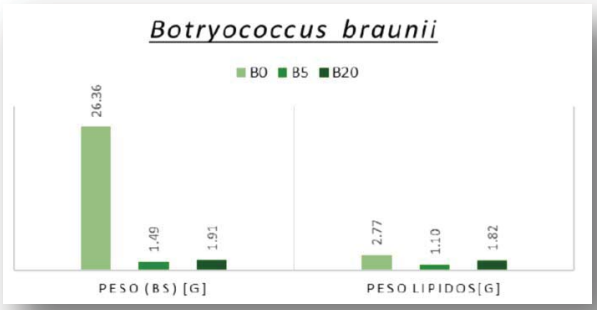


Figura 7. Biomasa recuperada y lípidos de *B. braunii.*

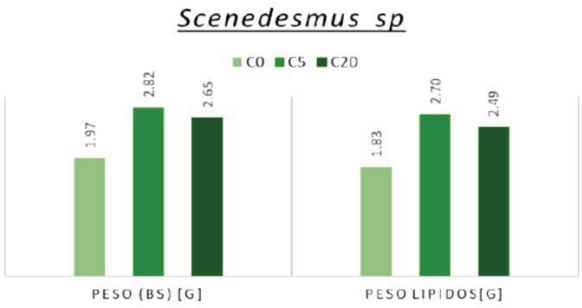


Figura 8. Biomasa recuperada y lípidos de *Scenedesmus sp.*

Para la caracterización IR (Fig. 9) se obtuvieron bandas en los números de onda de los movimientos vibraciones de ácidos grasos de dobles enlaces carbono oxígeno correspondientes al número de onda en el intervalo de 1750-1735 cm^{-1} , el movimiento simétrico de enlaces carbono hidrógeno correspondiente a la absorción en el número de onda a 2875 cm^{-1} y movimientos de estiramiento carbono oxígeno entre 1200 y 900 cm- 1 correspondientes a enlaces de Ácidos grasos de metiléster, observados en 16 extractos de microalgas [8].

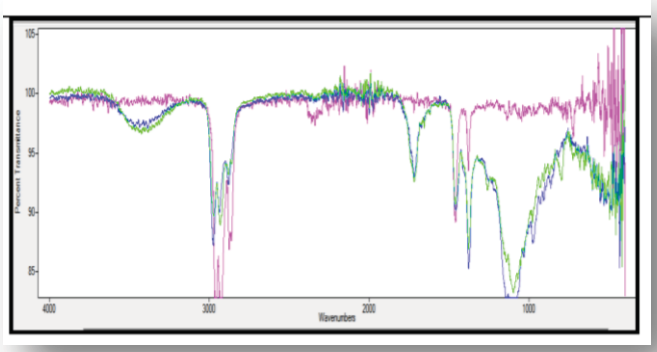


Figura 9. Espectro FT-IR de los lípidos obtenidos. En color verde *B. braunii*, en azul *Scenedesmus sp*. el solvente (hexano) en color rosa.

La comparación estadística (Fig. 10) muestra que, para los tratamientos con NPs existen diferencias significativas entre los tratamientos control y las diferentes concentraciones de NPs MgO.

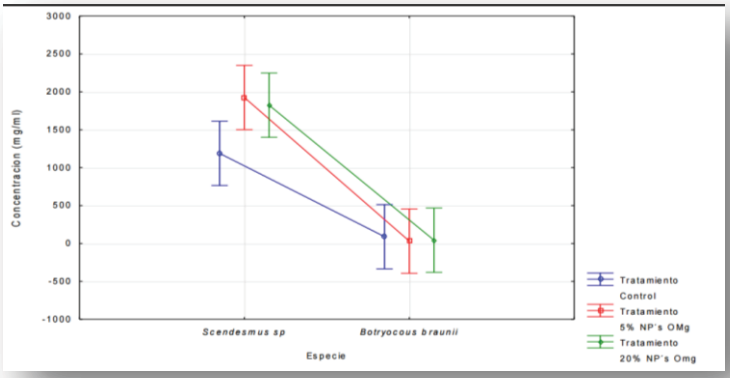


Figura 10. ANOVA de los tratamientos, en azul el tratamiento control, en rojo tratamiento con 5 % de NPs y en verde tratamiento con 20 % de NPs de MgO.

Estas diferencias pueden deberse a las interacciones de las NPs de MgO ya que las NPs modifican las propiedades fisicoquímicas de la materia, interaccionando de manera considerable con los tejidos biológicos, lo que puedo generar en este caso, efectos biológicos en las células de *B. braunii* y *Scenedesmus sp.* que no sería posible, si esta interacción fuera con materiales de mayor tamaño.

Dentro de estas interacciones el principal mecanismo de las nanopartículas es la inducción de estrés oxidativo mediante la generación de radicales libres. Este estrés oxidativo se debe a un desequilibrio entre la producción de las especies de oxigeno que reaccionan con el material biológico, este nivel de estrés depende de la capacidad del sistema biológico pueda detoxificar rápidamente los reactivos intermedios y reparar el daño resultante.

Los radicales libres pueden llevar a un estrés celular generando así un incremento o decremento de diversas biomoléculas tales como proteínas, lípidos y ADN [9]. Diferentes investigaciones en relación al estrés oxidativo en diferentes células, utilizando nanopartículas de TiO2, Carbono y Poliestireno [10], han mostrado que las células sometidas a estos tratamientos presentan cambios en el potencial de la membrana mitocondrial.

IV. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron NPs de MgO con un tamaño de 14 nm.

La longitud de onda máxima de absorción obtenida fue de 209.5 nm.

Para *B. brounii* la mayor producción de biomasa se obtuvo con el tratamiento sin NPs y para *Scenedesmus sp*. la mayor producción de biomasa se obtuvo con el tratamiento de NPs al 5%.

La mayor producción de lípidos obtenida con *B. braunii* fue con el tratamiento de NPs al 20% y la obtenida con *Scenedesmus sp*. fue con el tratamiento de NPs al 5%. Esto debido tal vez, al área de contacto entre las microalgas y las NPs.

Se caracterizaron los lípidos obtenidos como ácidos grasos de metiléster.

Se obtuvieron diferencias significativas entre los tratamientos, de acuerdo al análisis de varianza (ANOVA).

Agradecimientos

A Susana Amador Jiménez, Lisouli Pérez Torres y David Alejandro Hernández Morales por su apoyo en la realización de este trabajo.

Referencias

[1] Balat, M. (2011). Potential alternatives to edible oils for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management* 52, nº 2: 1479-1492.

[2] Safi, J, Seemann M, Lichtenthaler HK, Rohmer M (1996). Biosynthesis of isoprenoids (carotenoids, sterols, prenyl sidechains of chlorophylls and plastoquinone) via a novel/pyruvate/glyceraldehyde 3-phosphatenon-mevalonatepathway in the green alga *Scenedesmus obliqus*. *Biochem J.* 316:73–80.

[3] Chisti U. Blog de Nanotecnologia desde Chile. 2015. http://www.nanotecnologia.cl/quees-nanotecnologia/ (último acceso: 02 de Enero de 2016).

[4] Liu, Y., (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances,* I (25), pp. 294-306.

[5] Metzger, P. y Largeau, C. (2005). *Botryococcus braunii*: a rich source for hydrocarbons and related either lipids. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 66: 486-496.

[6] Hu, Qiang. (2013). Environmental Effects on Cell Composition. Handbook of Microalgal Culture: *Applied Phycology and Biotechnology*, 114-122. Arizona : John Wiley & Sons Ed.

[7] Ruíz-Dominguez, M. (2013). Evaluación del enriquecimiento en lípidos de valor energético en microalgas. Huelva: Universidad de Huelva.

[8] Elumalai, R. y Kumar, S. (2011). Ultra Structural and Analytical Studies of Biodiesel Producing Microalgae (*Chlorella vulgaris* and *Scenedesmis sp.*) Collected from Tamil Nadu, India. *Current Botany;* 2 (6): 19-25.

[9] Frejo, MªT., MªJ. Díaz, M. Lobo, J. García, y M. Capó. (2011). Nanotoxicología ambiental: retos actuales. *Medicina Balear* 26 , 2: 36-46.

[10] Xia, T., Kovochich, M., Brant, J., Hotze, M. y Sempf, J. (2006). Comparison of the Abilities of Ambient and Manufactured Nanoparticles To Induce Cellular Toxicity According to an Oxidative Stress Paradigm. *Nanoletters* 6, 8: 1794-1807.

Ahorro energético en la producción de productos elastoméricos con y sin reacción química

C. G. Pimentel González, *R. Sánchez Pérez*
Centro Mexicano para la Producción más Limpia,
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
*cgpime@gmail.com
*rsanper_2472@yahoo.com.mx

***Resumen*— En este trabajo se presenta el ahorro energético obtenido mediante la optimización del tiempo del ciclo de mezclado en dos procesos de producción de elastómeros, el primero con una base elastomérica de copolímero de isobutileno-isopreno sin reacción química y un segundo con base elastomérica de poliisopreno con reacción química.**

Para obtener las variables de proceso (presión, tiempo, temperatura, materias primas y análisis de laboratorio de calidad del producto) se monitoreo en tiempo real los elementos que se controlan dentro del proceso de producción en planta, se creó un banco de datos para cada una de las mezclas, y se determinó el tiempo óptimo de cada uno de los ciclos de mezclado; encontrando las variables de mayor impacto durante el proceso usando el software para control estadístico de procesos MINITAB permitiendo encontrar las condiciones de operación óptimas para reducir el tiempo de mezclado al mínimo logrando los mejores resultados.

La optimización de los procesos de mezclado evaluados, permitió un ahorro energético de un 10% del consumo energético total del proceso, lo que implica un ahorro económico anual y brinda la oportunidad de aumentar la productividad de la empresa al producir dos mezclas más por hora de cada uno de los productos evaluados.

Keywords—elastómeros; poliisopreno; MINITAB; optimizacion; Pareto

I. INTRODUCCIÓN- INDUSTRIA DEL HULE EN MÉXICO

A nivel nacional la industria del hule en los ramos de fabricación de llantas y cámaras así como de fabricación de otros productos de hule, cuenta con 385 unidades económicas que tienen en común la utilización de un mezclador interno Banbury de tipo intermitente involucrado dentro de su proceso productivo, o bien dependen de este proceso para la obtención de su materia prima que permite la realización de su producto final [1,2].

El presente trabajo resuelve la problemática de ciclos largos de mezclado que está relacionado al alto consumo de energía, en la producción de láminas de elastómero, para el logro de este objetivo se realizó un estudio del proceso en una empresa, en la cual se evaluó la situación actual del proceso y mediante el estudio de las variables significativas se hizo una propuesta de optimización.

El mezclado de polímeros [3,4] está compuesto de manera general de diversos elementos que generan un producto final y que se describe mediante el diagrama de la Fig. 1.



Fig. 1. Diagrama del proceso para la obtención de una mezcla de elastómeros

A. *Mezclado sin reaccion química*

El proceso de producción sin reaccion química que se estudio tiene como base elastomérica el copolímero isobutileno-isopreno, Fig. 2, el cual presenta problemas de ciclos largos de mezclado[5].

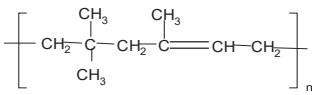


Fig. 2. Copolímero isubutileno-isopreno (hule butilo).

El proceso de mezclado para la obtención del producto final se realiza mediante el proceso descrito en la Fig. 3.

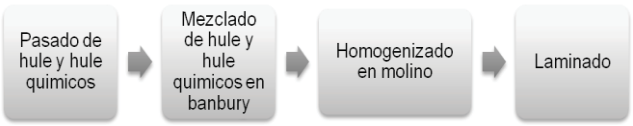


Fig. 3. Diagrama de bloques del proceso de mezclado de hule butilo.

B. Mezclado con reaccion quimica

El proceso de producción con reacción química que se estudió tiene como base elastomérica el polímero poliisopreno (hule natural) [6,7] Fig. 4, el cual presenta problemas con su torque máximo ya que no cumple con la especificación solicitada; y del mismo modo presenta ciclos de mezclado relativamente largos.

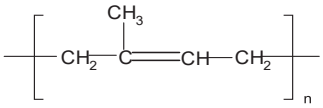


Fig. 4. Poliisopreno (hule natural).

El proceso con reacción química implica una reacción de vulcanización del poliisopreno [8] que se muestra en la Fig. 5.

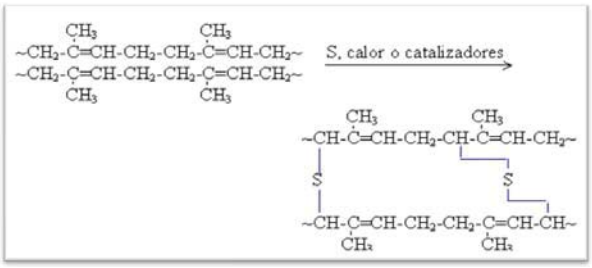


Fig. 5. Reacción de vulcanización de poliisopreno.

El proceso de mezclado [9,10,11]para la obtención del producto final se realiza mediante el proceso descrito en la Fig. 6.

Paso 1 Producción del Peptizado



Paso 2 Producción del máster



Paso 3 Producción del acelerado



Fig. 6. Diagrama de bloques del proceso de mezclado de poliisopreno con reacción química.

II. METODOLOGIA

La metodología experimental se describe de manera general mediante el diagrama de flujo Fig. 7 en donde el corazón de la experimentación radica en la obtención de datos experimentales y de las pruebas reométricas y mecánicas que se le realizan a cada uno de los compuestos de estudio.



Fig. 7. Diagrama de flujo de metodología experimental

En primera instancia se definió el tipo de proceso de mezclado que se realiza dividiéndolo en dos tipos, sin reaccion química y con reaccion química.

Una vez definido el tipo de proceso, se realizó el monitoreo en línea de producción para el proceso sin reacción química de los parámetros mostrados en la Tabla 1, haciendo especial énfasis en la viscosidad, parámetro requerido por su cliente final y cuyos resultados se mostraran más adelante.

Tabla 1. Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero sin reacción química

No. Carga	Hora de carga	Hora de descarga	Presión Kg/cm²	Temperatura de descarga °C	Tiempo de mezclado min.	Densidad	Fecha de muestro

De manera simultánea monitorearon las pruebas realizadas a las materias primas usadas en el proceso, reportando las variables estudiadas como lo son él % de humedad, la viscosidad y la gravedad específica, todas ellas estudiadas por el departamento de calidad en planta que se considera influyen más significativamente en la obtención del producto final sin reacción química; parámetros que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Variables monitoreadas en la materia prima para el elastómero sin reacción química

Hule	Aceite	Acido Esteárico	SiO_2	Caolín	Negro de humo	
Viscosidad	Gravedad Esp	% Humedad	% Humedad	% Humedad	% Humedad	No. Yodo

Para el esquema de monitoreo de las variables de la mezcla con reacción química, las variables a monitorear dentro de la experimentación fueron de tres tipos, en la fase de monitoreo en línea de producción se registraron los parámetros mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Variables monitoreadas en línea de producción de elastómero con reacción química

Lote	Hora de carga	Hora de descarga	Presión	Tiempo de mezclado	Temperatura de descarga	Temperatura de caída

Una vez obtenidos los parámetros en línea estos, se unificaron con los resultados de pruebas en laboratorio de control de calidad con objeto de encontrar el comportamiento del producto durante y después de una proceso de vulcanización; después de ocurrido el segundo paso donde se realizó el mezclado con los agentes modificadores de las propiedades se procedió a la adición de los promotores de la vulcanización donde se realizan pruebas que se dividen en dos grandes grupos: los parámetros reométricos (Tabla 4) obtenidos a

partir de reómetro y las propiedades mecánicas (Tabla 5) obtenidas a partir del producto vulcanizado.

Tabla 4. Parámetros Reométricos de las variables monitoreadas del producto vulcanizado.

Lote	tiempo	TC_{10}	TC_{20}	TC_{30}	TC_{40}	TC_{50}	TC_{60}	TC_{70}	TC_{80}	TC_{90}	MH	ML	TS+2

Tabla 5. Propiedades Mecánicas de las variables monitoreadas del producto vulcanizado.

Lote	Tensión	Elongación	módulo 100%	Dureza	Densidad

Para ambos casos se realizó un análisis estadístico para determinar los parámetros entre los cuales se puede manipular el proceso productivo, condensando los resultados en un análisis DDE (Diseño de experimento) Tabla 6 para que una vez condensados los datos puedan ser generados los parámetros de operación óptimos para el proceso de mezclado.

Tabla 6. DDE obtenido a partir de "n" experimentos.

DDE
Tiempo ciclo
Temperatura
Viscosidad
Densidad

III. RESULTADOS

Los resultados obtenidos fueron calculados mediante el optimizador de procesos MINITAB usando como variables de salida la viscosidad y el tiempo de ciclo en ambos casos para reducir el tiempo y mantener la variable viscosidad dentro de parámetros especificados por el cliente de la empresa.

a) Proceso sin reaccion química que tiene como base elastomérica el Copolímero isubutileno-isopreno (hule butilo)

Usando como variable de salida al tiempo de mezclado es posible encontrar cual es la variable que más afecta el proceso es la densidad parámetro que se obtiene mediante un diagrama de Pareto Fig. 8.

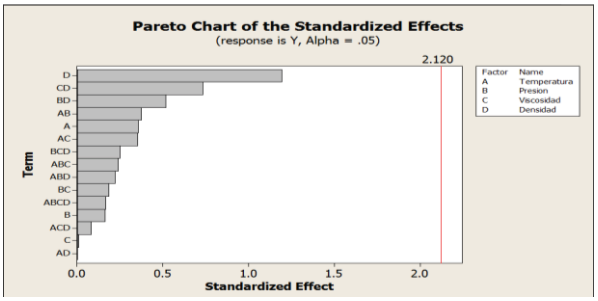


Fig. 8. Diagrama de Pareto usando como variable de salida el tiempo de mezclado

Una vez obtenido el diagrama de Pareto se realiza una gráfica de optimización que muestra todas las variables que impactan en el tiempo de ciclo, como lo son la temperatura, presión, viscosidad y densidad (Fig. 9). Este tipo de gráficas permite visualizar el efecto de cada una de las variables dentro del proceso de mezclado y encontrar el valor óptimo de las mismas.

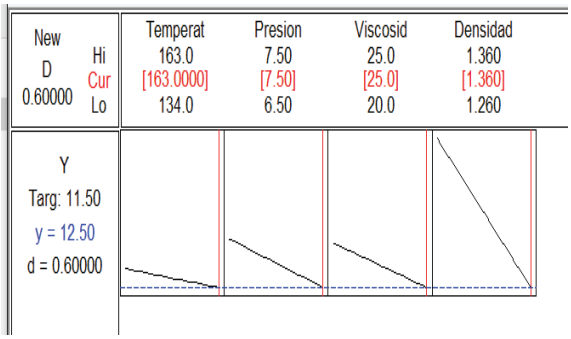


Fig. 9. Gráfica de optimización para la variable respuesta tiempo.

Para poder manipular la variable tiempo y asi poder reducirlo es necesario usar la viscosidad como variable de salida del analisis donde se obtuvo por medio del diagrama de Pareto (Fig. 10) que la principal variable que afectaba la viscosidad era el tiempo y temperatura evidenciando asi la dependencia una de la otra y logrando su optimizacion.

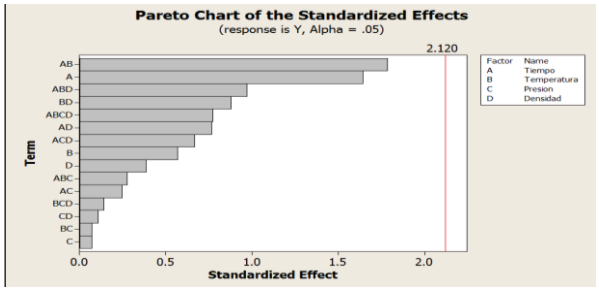


Fig. 10. Diagrama de Pareto para la variable respuesta viscosidad.

Para alcanzar el tiempo mínimo de proceso, donde de acuerdo a la estadística es posible mantener dentro de parámetros aceptables las variables de proceso se analizó la gráfica de optimización (Fig. 11) con las variables tiempo, temperatura, presión y densidad donde se puede manipular el tiempo de proceso reduciéndolo a un mínimo de 9 minutos.

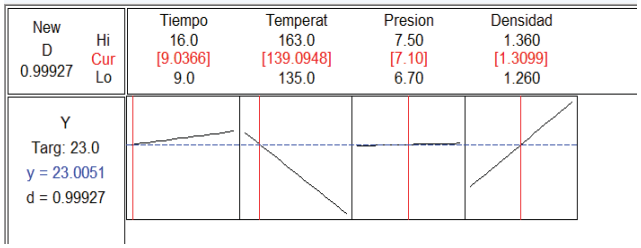


Fig. 11. Gráfica de optimización para la variable respuesta viscosidad.

Finalmente en la Tabla 7 donde se muestran los resultados de la optimización obtenida a partir de la gráfica anterior mediante un análisis DDE se aprecia que sucedería si el tiempo se reduce a su mínima expresión con un total de 9 minutos de tiempo de ciclo. Las variables son susceptibles de mantenerse dentro de los parámetros establecidos por el cliente de la empresa.

Tabla 7. Parámetros mínimos de proceso

DDE	
Tiempo ciclo (min)	9
Temperatura (°C)	139
Viscosidad (Mu)	23
Densidad (gr/cm²)	1.30

b) Para relizar la optimicacion del proceso de mezclado con reaccion quimica fue necesario realizar las optimizaciones por cada uno de los pasos del proceso y respetar las especificaciones que establece el cliente para cada uno de sus productos siendo asi tenemos que para el pimer mezclado denominado peptizado se obtuvo el diagrama de Pareto Fig. 12, que usa como variable de salida la viscosidad, que es afectada principalmente por el tiempo de mezclado.

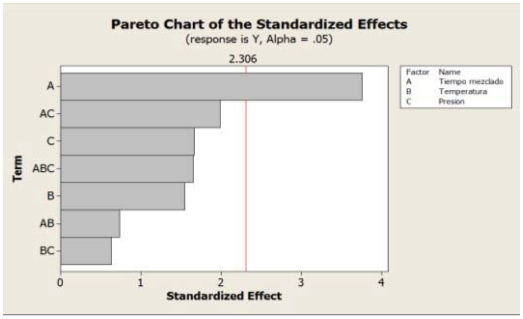


Fig. 12. Diagrama de Pareto para el proceso de peptizado

Al realizar la gráfica de optimización usando como variables de control de proceso el tiempo, la temperatura y la presión (Fig. 13) se realiza el análisis del proceso de producción del peptizado al generar la gráfica con todos los parámetros mencionados.

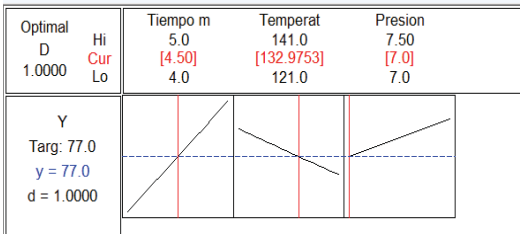


Fig. 13 Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de peptizado

Finalmente en la Tabla 8 se resumen los resultados obtenidos a partir de la gráfica de optimización mediante el análisis DDE que permite unificar los valores óptimos de proceso.

Tabla 8. Parámetros óptimos para la producción de peptizado

DDE	
Tiempo (min)	4.5
Temperatura (°C)	132.9
Presión (Kg/cm²)	7.0
Viscosidad (Mu)	77

En la segunda fase de mezclado, donde se realiza el llamado máster (segunda fase del mezclado donde aun no hay una reaccion química) se elaboró el diagrama de Pareto Fig. 14, se evalúo el efecto de las variables de proceso encontrando que la temperatura conjuntamente con la presión (BC en el diagrama de Pareto) son los factores preponderantes que afectan la viscosidad

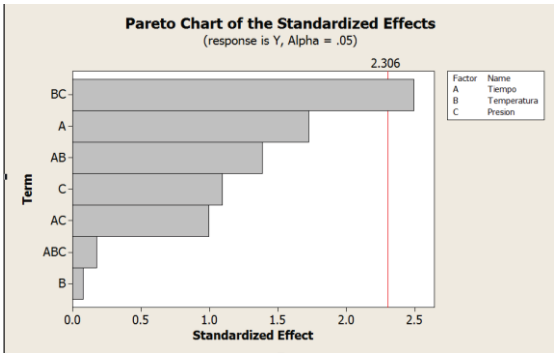


Fig. 14. Diagrama de Pareto para el proceso de máster

Al generar la gráfica de optimización (Fig. 15) usando la temperatura, tiempo y presión como variables de control, es posible observar que el valor óptimo de tiempo

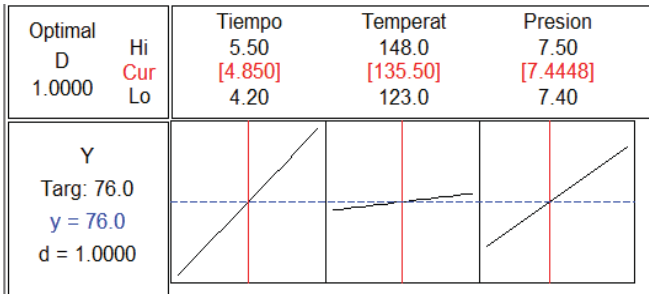


Fig. 15. Gráfica de optimización para variable respuesta viscosidad en el proceso de máster

Con el análisis de la gráfica de optimización anterior es posible determinar los valores óptimos mediante un DDE para el control del proceso de mezclado de máster en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros óptimos del proceso de producción de máster

DDE	
Tiempo (min)	4.8
Temperatura (°C)	135.5
Presión (Kg/cm²)	7.44
Viscosidad (Mu)	76

Finalmente para concluir el proceso de producción de este compuesto es necesario agregar los agentes acelerantes (elementos que promueven el entrelazamiento de las cadenas poliméricas) que inicien la reacción de entrelazamiento del elastómero por lo que los factores de temperatura y tiempo se vuelven sumamente importantes para que el material no sufra una vulcanización prematura durante su mezclado.

Al analizar los resultados generados mediante el diagrama de Pareto Fig. 16, donde se usaron las variables de proceso tiempo, temperatura y presión se estableció, que el principal parámetro que afecta el torque máximo MH; en este caso usado como variable respuesta ("Y") es afectada por la temperatura de proceso.

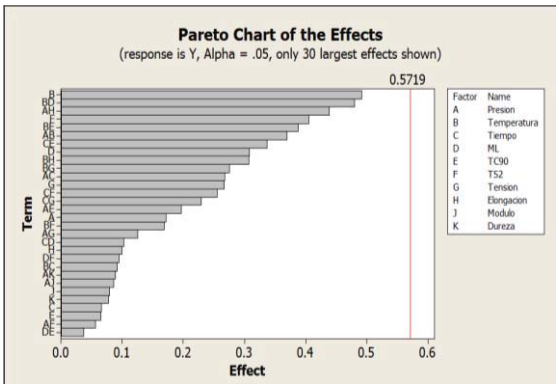


Fig. 16. Diagrama de Pareto para el proceso de acelerado

Al realizar la gráfica de optimización del proceso, es posible seleccionar múltiples variables respuesta y optimizarlas de manera simultánea, para las variables que se pueden manipular dentro del proceso de mezclado que en este caso son la presión, el tiempo y la temperatura.

Para la optimización de las variables se designa las siguientes literales: Y= MH; M= ts2; N= Tc90; O= Tensión; P=Elongación; Q=Modulo; R=Dureza.

Analizando los resultados de la gráfica de optimización es posible encontrar que los parámetros óptimos si disminuyen con respecto a los valores usuales del proceso, encontrando así una minimización de los mismos (Fig. 17).

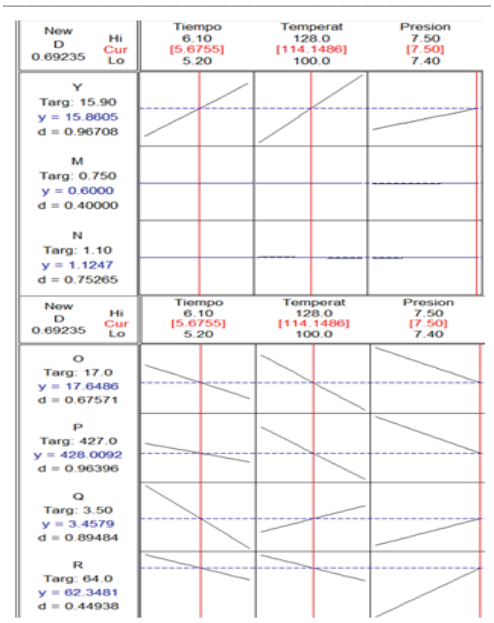


Fig. 17. Gráfica de optimización para variable simultaneas en el proceso de acelerado

Finalmente se pueden establecer los parámetros óptimos para el control de proceso mostrados en la Tabla 10 obtenidos por medio del DDE que arroja las variables respuesta obtenidas mediante la gráfica de optimización se puede ver en el análisis DDE de la Tabla 11, las cuales en su mayoría cumplen con las especificaciones del cliente final.

Tabla 10. Parámetros óptimos del proceso de producción de acelerado

DDE	
Tiempo (min)	5.6
Temperatura (°C)	114
Presión (Kg/cm²)	7.5

Tabla 11. Variables respuesta al proceso de optimización en el proceso de acelerado

Variable respuesta	Valor Optimo	Especificación
Y (MH)	15.8	7 - 11
M (ts_2)	0.6	0.5 - 1
N (Tc_{90})	1.1	1.2 - 1.6
O (Tensión)	17.6	15 mínimo
P (Elongación)	428	400 mínimo
Q (Modulo)	3.4	3.1 - 3.8
R (Dureza)	62	61 - 67

Una vez obtenidos los valores óptimos para el proceso es posible calcular el consumo actual y la reducción del consumo energético de cada uno de los procesos de mezclado donde se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones el horario de trabajo es de las 9:00 a 18:00 horas con 30 minutos de comida. se encuentran regidos bajo una tarifa tipo MH, se opera en una tarifa de horario intermedio que tiene costos para los diferentes periodos del año señalado en la Tabla 12.

Tabla 12. Tarifas de consumo energético para el periodo de estudio 2015

MES	CARGO POR KILOWATT DE DEMANDA FACTURABLE	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA DE PUNTA	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA INTERMEDIA	CARGO POR KILOWATT - HORA DE ENERGÍA D
Marzo	$185.41	$1.93	$1.00	$0.83
Abril	$186.24	$1.86	$0.92	$0.77
Mayo	$187.41	$1.85	$0.90	$0.75
Agosto	$189.58	$1.83	$0.86	$0.72
Septiembre	$191.27	$1.91	$0.94	$0.79
Octubre	$193.74	$1.88	$0.89	$0.74

Fuente. http://app.cfe.gob.mx/Aplicaciones/CCFE/Tarifas/Tarifas/tarifas_negocio.asp

Se aplica la tarifa promedio del horario intermedio para todos los cálculos y se determina, el consumo y costo de proceso para el proceso sin optimizar y optimizado de la mezcla sin reacción química y con reacción química.

En el proceso sin optimización, se obtuvieron los valores presentados en la Tabla 13 mientras que en la Tabla 14 se muestran los resultados del proceso optimizado.

Tabla 13. Costos y consumos actuales de proceso sin optimizar (S/R Sin reaccion química; C/R con reaccion química)

Proceso	Consumo promedio Amper	Voltaje	kw	Tiempo de trabajo en horas	No de ciclos por día	KWH	$/KWH	$/sem.	$/mes	$/año
proceso S/R	130	220	28.6	0.23	4	26,312	0.94	1,113	4,451	53,423
proceso C/R (paso 1)	203	220	44.66	0.08	11	39.30	0.896	1,584	6,338	76,061
proceso s/R (paso 2)	203	220	44.66	0.083	10	37.06	0.896	1,494	5,978	71,739
proceso C/R (paso 3)	203	220	44.66	0.096	11	47.16	0.896	1,901	7,606	91,273
						149.84		6,093	24,374	292,498

Tabla 14. Costos y consumos estimados de proceso optimizado (S/R Sin reaccion química; C/R con reaccion química)

Proceso	Consumo promedio Amper	Voltaje	kw	Tiempo de trabajo en horas	No de ciclos por día	KWH	$/KWH	$/sem.	$/mes	$/año
proceso S/R	130	220	28.6	0.15	4	17.16	0.94	725	2,903	34,841
proceso C/R (paso 1)	203	220	44.66	0.075	11	36.84	0.896	1,485	5,942	71,307
proceso s/R (paso 2)	203	220	44.66	0.08	10	35.73	0.896	1,440	5,762	69,146
proceso C/R (paso 3)	203	220	44.66	0.093	11	45.69	0.896	1,842	7,368	88,421
						135.42		5,494	21,976	263,716

IV. CONCLUSIONES

El tiempo de mezclado óptimo para el proceso de producción de la mezcla con base elastomérica de copolímero isobutileno isopreno, es afectado por el contenido de cargas.

La temperatura es la variable que más afecta el tiempo de ciclo, ya que la dispersión de la carga depende de la viscosidad del hule.

Es posible obtener el tiempo óptimo de 9 minutos en el mezclado sin reacción química al usar como variable de salida la viscosidad de la mezcla final.

Es posible obtener un modelo de operación DDE óptimo al establecer como variables de salida la viscosidad del producto final.

El hule isubutileno isopreno tiene un impacto negativo en el proceso de mezclado al estar fuera de los limites especificados por el proveedor, y requerirá mayores esfuerzos de corte para que la fase polimérica se encuentre reblandecida y sea capaz de absorber los componentes de la formulación de la mezcla final.

El proceso de mezclado con base elastomérica de poliisopreno que implica una reacción química y requiere de tres fases de mezclado para realizarse, es factible de efectuarse en menor tiempo consiguiendo reducir los ciclos de mezclado en 4.5 min para el peptizado, 4.8 min para el máster y 5.6 min para el acelerado.

La tercera fase del proceso con base elastomérica de poliisopreno es principalmente afectada por la temperatura y se determinó por MINITAB.

La reducción de los ciclos de proceso logran un menor consumo de energía, una mayor productividad y manteniendo la calidad del producto, reduciendo a su vez el impacto ambiental al consumir 10% menos energía.

El método más adecuado para la determinación de la temperatura de la mezcla en la cámara de mezclado es el termopar, debido al contacto directo que este tiene con la mezcla durante el proceso de mezclado.

Se identificó pérdidas de materia prima en el proceso de mezclado, lo cual genera pérdidas económicas y riesgos a la salud.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L) y a la empresa Maquilados de elastómeros (MESAS)

REFERENCIAS

[1] M. Morton, “Rubber Technology,” *Springer*, 2010. [Online]. Available: http://www.amazon.com/Rubber-Technology-Edition-M-Morton/dp/9048140102/ref=sr_1_1?ie=UTF8&qid=1353946911&sr=8-1&keywords=Rubber+Technology+++morton.

[2] L. D. B. y J. Fajen, “Industria del caucho,” *Beliczky y John Fajen*, México, p. 20, 1993.

[3] F. B. Álvarez, “Lección 9 Plásticos/preparación de las materias primas,” 2015. [Online]. Available: http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion9.PLASTICOS.PreparacionMateriasPrimas.pdf.

[4] T. R. TECH and P. F. Ramos, “Tecnología del Hule,” 2013.

[5] Academic Press Inc., *Science and Technology of Rubber*. New York: Rubber Division of the American Chemical Society, 1978.

[6] A. Hasan, H. S. Rochmadi, and S. Honggokusumo, “Effect of Rubber Mixing Sequence Variation Upon Bound Rubber Formation and Its Physical Properties,” Asian J. Chem., vol. 25, p. 5, 2013.

[7] N. Nakajima, “The Science and Practice of Rubber Mixing,” in The Science and Practice of Rubber Mixing, Rapra Thecnology LTD, 1999, p. 415.

[8] J. F. Funt, Mixing of Rubber, 4th ed. United Kingdom: Smithers Rapra Technology Limited, 2009.

[9] Z. Zhang, K. Song, T. P. Tong, and F. Wu, “A novel nonlinear adaptive Mooney-viscosity model based on DRPLS-GP algorithm for rubber mixing process,” Chemom. Intell. Lab. Syst., vol. 112, pp. 17–23,

[10] C. Zhang, S. Chen, F. Wu, and K. Song, “A novel Q-based online model updating strategy and its application in statistical process control for rubber mixing,” Chinese J. Chem. Eng., vol. 23, no. 5, pp. 796–803, 2015.

[11] A. International, Standard test methods for rubber-Viscosity, stress relaxation, and pre-vulcanization characteristics (Money viscometer). USA, 2003, p. 11.

[12] C. E. C. C. A. . Macías, Formulación y vulcanización de Hules, 1ra ed. México, 2006.

[13] R. de la V. S. Humberto Gutierres Pulido, Análisis y Diseño de Experimentos, Segunda ed. 2012.

[14] J. L. Gu. D. y J. S. Almazán, Nueva enciclopedia temática Planeta Matemáticas, 6° ed. Barcelona, 1993.

[15] P. Dr. K, “The Monsanto cure simulator and equivalent cure calculations,” 1969.

Optimización hidráulica de la irrigación de agua en un calentador solar plano

Rolando Sánchez[1], Rubén Dorantes[1] y Humberto González[1]
[1]Departamento de Energía. Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Av. San Pablo NO. 180, Col. Reynosa Tamaulipas. CP. 02200 Ciudad de México
Email: rjdrodriguez@live.com.mx

Martín Jiménez Magaña[2.]
[2]UNAM. Facultad de Estudios Superiores, unidad Aragón de Rancho Seco S/N, Impulsora Popular Avícola, 57130 Nezahualcóyotl, México
Email: MJimenezM@iingen.unam.mx

Resumen— La eficiencia térmica de un calentador solar depende del gasto de agua que circule en su interior y existe un gasto para alcanzar un óptimo térmico e hidráulico, que solo puede ser determinado teóricamente y verificado experimentalmente. Pero también este gasto óptimo debe distribuirse de manera homogénea por la red interna del calentador, aspecto que normalmente se descuida. Por estas razones, en este trabajo se presenta una metodología para diseñar y calcular la red hidráulica óptima de un calentador solar ante condiciones de trabajo diversas, tanto de temperatura como de fluido de trabajo, buscando obtener la optimización hidráulica del mismo, utilizando tubería de cobre de producción nacional. Utilizando el programa Epanet se presenta la distribución del gasto de agua en una red hidráulica interna del calentador solar, optimizando el gasto y su distribución homogénea ante condiciones diversas de operación, tales como la variación en la temperatura, presión y gasto del agua a la entrada del colector y su afectación en la irrigación óptima del colector.

Keywords— Calentador solar, optimización hidráulica, Epanet, algoritmo genético.

I. Introducción

El uso de la energía solar térmica está teniendo un gran auge en México y en el mundo, principalmente por las acciones de mitigación del cambio climático y por el uso de fuentes de energía renovable.

En México éste uso se aplica principalmente a sistemas de calentamiento solar de agua para albercas y para el sector doméstico.

Las tres tecnologías de calentamiento solar más utilizadas actualmente son: calentador solar de tubo evacuado, calentador solar plano con cubierta de vidrio y calentador solar de plástico. Sin embargo en México, aunque es de mayor uso el tubo evacado, casi ninguno es fabricado en nuestro país y se debe recurrir a la importaciónde ésta tecnología, principalmente de China, de Estados Unidos, Alemania, etc. Las otras dos tecnologías en parte si son fabricadas en México, aunque hay un porcentaje que también se importa.

Existen en la literatura trabajos muy diversos que tratan sobre metodologías para el diseño térmico de calentadores solares, particularmente los de tipo solar plano con cubierta de vidrio y tubos de cobre o de aluminio aletados. Igualmente se han desarrollado desde hace muchos años normas de eficiencia térmica para este tipo de calentadores, más poco o casi nada que permita hacer una evaluación hidráulica del calentador solar, considerando que en su interior esta tecnología esta formada por una pequeña red de tubos de cobre, principalmente, con un arreglo tipo bastidor, que utiliza dos cabezales horizontales, uno superior y otro inferior, unidos por un conjunto vertical de 5 a 9 tubos soldados en sus extremos a cada uno de los cabezales y distribuidos uno de otro en forma paralela (figura 1)[4].



Figura 1. Arreglo hidráulico típico de un calentador solar plano con 5 tubos paralelos y 2 cabezales.

Evidentemente el arreglo hidráulico tiene una influencia importante en la eficiencia térmica del calentador, ya que para cada uno de estos existe un flujo másico que la optimiza y que se determina experimentalmente, pero este flujo óptimo depende también del tipo de irrigación interna del calentador solar y por lo mismo de su diseño hidráulico. Por lo tanto es de suma importancia realizar un diseño térmico-mecànico del calentador solar pero también un buen diseño hidráulico que permita alcanzar la irrigación interna lo más uniforme posible, considerando además las variaciones de las propiedades térmicas del fluido de trabajo. Así que se presenta un estudio preliminar del diseño hidráulico de un calentador solar plano con cubierta de vidrio y tubos aletados de cobre empleados para calentar agua.

Equilibrio hidráulico

La eficiencia de un colector solar, como visto anteriormente, está relacionada a su asociación y al caudal del fluido de trabajo. De esa forma, se adopta el principio del *retorno invertido,* con el objetivo de equilibrar el caudal entre las baterías de colectores. Ese principio permite equilibrar hidráulicamente la instalación, de forma que la pérdida de carga en el recorrido del fluido de trabajo sea siempre la misma, independiente de la batería de colectores por la cual circule.

Los diámetros de los tramos de tuberías deberán dimensionarse de acuerdo con el caudal que circula en ellos. El dimensionado correcto del diámetro de las tuberías podrá reducir sensiblemente los costos de la instalación.

Distribución de flujo en los colectores.

Los cálculos de rendimiento térmico de un banco de colectores se basan en el supuesto de una distribución uniforme del flujo ascendente de agua para cualquier tipo de colector, si éste flujo no es uniforme, las partes del colector que corresponden con las subidas y que tienen un flujo de agua bajo, pueden llegar a alcanzar temperaturas significativamente más elevadas que aquellas otras que tengan velocidades de flujo más altas, por lo que el diseño de la disposición de los tubos colectores, tanto en los sistemas de colectores individuales como en los sistemas de colectores múltiples con circulación forzada es muy importante, ya que de esto depende la obtención de un buen rendimiento térmico del banco de colectores. De igual manera el diseño hidráulico óptimo de la red interna juega un papel muy importante que no debe despreciarse, como habitualmente se hace, por lo que presentamos resultados de una evaluación preliminar en Epanet 2.0 del análisis de la distribución de gasto de una red hidráulica interna usando diferentes diámetros de tubería de cobre, así como diferentes números de tubos y aplicando un algoritmo genético para obtener una red interna óptima donde el caudal que circule por cada uno de los tubos sea el mismo, independientemente de las condiciones de operación del propio calentador solar.

El programa EPANET 2.0

EPANET 2.0 es un programa de dominio público y es desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos. El programa es capaz de trabajar con períodos de simulación sobre hidráulica y el comportamiento de la calidad de las aguas dentro de una red presurizada, además de estar diseñada para ser "una herramienta de investigación que mejore nuestro conocimiento del movimiento y destino del agua potable y sus constituyentes en una red de aguas".[1] Si bien fue diseñado para agua potable también puede ser utilizado para el análisis de cualquier fluido no compresible con flujo a presión. La primera versión de EPANET fue lanzada en 1993.[2]

Una red hidráulica consta de tuberías, nodos, bombas, válvulas y tanques de almacenamiento, o depósitos. EPANET localiza el flujo de agua en cada tubería, la presión en cada nodo, la altura del agua en cada tanque, la concentración de una especie química, a través de toda la red durante un periodo de simulación compuesto de múltiples etapas de tiempo. Puede ser usado para múltiples tipos de aplicaciones en análisis de sistemas de distribución.

El programa corre bajo la plataforma de Windows y donde EPANET 2.0 proporciona un ambiente integrado para editar datos de entrada, efectuar simulaciones hidráulicas y de calidad del agua, y ver los resultados en una variedad de formatos. Esto incluye mapas de la red en código de colores, tabla de datos, tablas de series de tiempo, y curvas de contorno, capacidades de modelación hidráulica[3].

Diseño hidráulico de un colector solar plano

Para la realización de este proyecto se obtuvieron datos de la red hidráulica interna de algunos colectores solares comerciales y se realizó la medición de la tubería interna de los colectores, de los cabezales y de los tubos de distribución.

No.	Modelo	Cabezal		Tubos de distribución		
		Diámetro [pulgadas]	Longitud de segmentos [metros]	Diámetro [pulgadas]	Longitud [metros]	Cantidad
1	HIPERTINOX 130405R1	0.75	0.22	0.5	2.0	7
2	AXOL M5	0.75	0.20	0.5	2.10	6
3	AXOL HVP	0.75	0.19	0.5	1.51	6

Tabla I. Dimensiones de colectores solares comerciales

Los datos obtenidos se muestran en la tabla I y muestran una semejanza en cada uno de los modelos. Los diámetros del cabezal y de los tubos de distribución son los mismos. Es por esto que para el diseño hidráulico de la RED, se tomó como referencia los datos de la tabla I y se propusieron las siguientes características:

- Diámetro del cabezal: 0.75 pulgadas
- Longitud de segmentos: 0.20 metros
- Diámetro del tubo de distribución: 0.5 pulgadas
- Longitud de los tubos de distribución: 2 metros
- Cantidad de tubos: 6

Las características anteriores determinan el criterio de evaluación de nuestro diseño hidráulico, representado con Epanet en las figuras 2 y 3. En esta representación la red interna del colector está en arreglo "Z" y tiene 6 y 8 tubos verticales, respectivamente, conectados en paralelo con la entrada del fluido por la parte inferior y su salida por la parte superior izquierda.

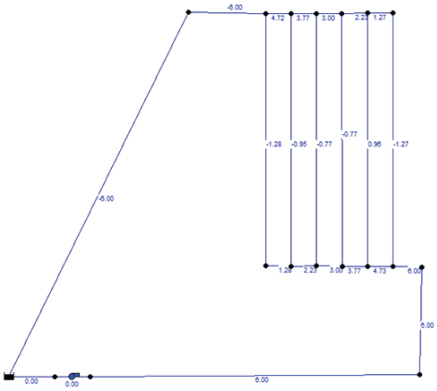


Figura 2. Distribución del flujo en un colector solar de 6 tubos (cabezal de ¾" y tubos de distribución de 1/2").

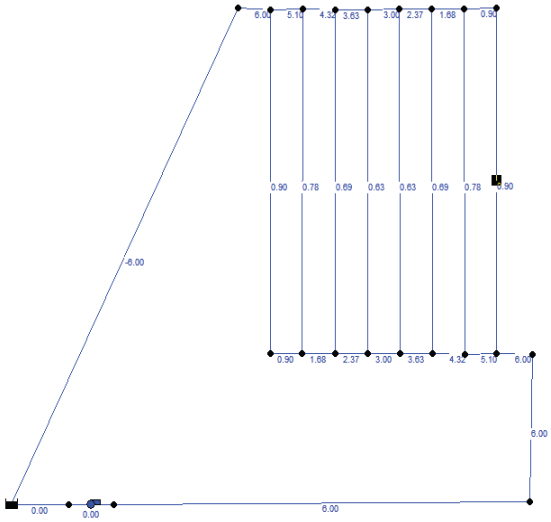


Figura 3. Distribución del flujo con un colector de 8 tubos (cabezal de ¾" y tubos de distribución de 3/8").

Para encontrar un valor óptimo del número de tubos verticales que deben utilizarse se establece como restricción que "los caudales en cada uno de los tubos de distribución sea igual y/o semejante"; así, teniendo datos iniciales se desarrolló un algoritmo genético. Los algoritmos genéticos (AG) funcionan entre el conjunto de soluciones de un problema llamado fenotipo, y el conjunto de individuos de una población natural, codificando la información de cada solución en una cadena, generalmente binaria, llamada cromosoma. Los símbolos que forman la cadena son llamados genes. Cuando la representación de los cromosomas se hace con cadenas de dígitos binarios se le conoce como genotipo. Los cromosomas evolucionan a través de iteraciones, llamadas generaciones. En cada generación, los cromosomas son evaluados usando alguna medida de aptitud. Las siguientes generaciones (nuevos cromosomas), son generadas aplicando los operadores genéticos repetidamente, siendo estos los operadores de selección, cruzamiento, mutación y reemplazo. Este algoritmo evalúa, selecciona y mejora las posibles soluciones[3], aplicado al problema de determinar el número óptimo y diámetro de los tubos de cobre a través de los cuales se distribuirá el caudal de agua dentro de los calentadores.

Este método tiene como fin, modificar el diámetro de los tubos de distribución para asegurar un flujo uniforme en el colector solar. La determinación de estos diámetros utiliza un patrón de búsqueda el cual está dado por 7 diámetros de tuberías de cobre tipo k, que se muestra en la tabla II.

De forma inicial se evalúa un colector con cabezales de 3/4" y tubos de distribución de 1/2", esta decisión se toma con base a los diámetros comerciales utilizados en la fabricación de colectores solares planos. Posteriormente la distribución de flujo en cada uno de los tubos se determina a través del software EPANET, el cual utiliza la ecuación de continuidad para realizar los cálculos y dar resultados con un amplio grado de confiabilidad.

Para la codificación de la población se utiliza una cadena de 3 bits, con 8 posibles opciones (esta codificación se muestra en la tabla III).

No.	Diámetro [in]	Diámetro Ext [mm]	Espesor [mm]	Diámetro interno [mm]
1	3/8	12.700	1.245	10.21
2	1/2	15.875	1.245	13.385
3	3/4	22.225	1.651	18.923
4	1	28.575	1.651	25.273
5	1 1/4	34.925	1.651	31.623
6	1 ½	41.275	1.829	37.617
7	2	53.975	2.108	49.759

Tabla II. Diámetros comerciales de tubería de cobre. Fuente: Nacobre, 2016.

Tabla III. Codificación de la población

No.	Diámetro [in]	Fenotipo			Codificación
1	3/8	0	0	1	001
2	1/2	0	1	0	010
3	3/4	0	1	1	011
4	1	1	0	0	100
5	1 1/4	1	0	1	101
6	1 1/2	1	1	0	110
7	2	1	1	1	111
8	3/8	0	0	0	000

Después de hacer la evaluación en EPANET, los resultados son sometidos a una función llamada "factor de aptitud"

(ecuación I). La función de aptitud (fitness) es la que permite valorar la aptitud de los individuos (soluciones) y debe tomar siempre valores positivos y se define por:

$$f_a = \frac{Q_{tubo\ de\ distribución\ N}}{Número\ de\ tubos} \qquad (1)$$

Una vez evaluado el factor de aptitud en cada uno de los tubos, estos pasan a un proceso de selección que se da de forma aleatoria, mediante el método de la ruleta sesgada. Está da valores al azar y toma a los individuos que se encuentran en el rango, formando así las parejas que pasarán al proceso de cruza.

En la cruza se determina una "probabilidad de cruza", de forma recomendada ésta tiene un valor de 0.7, si el valor obtenido es menor, se procederá a realizar la cruza, de lo contrario los individuos pasan íntegros al proceso de mutación. Si las parejas son seleccionadas para cruzarse se determina un "punto de cruza" de forma aleatoria, existen tres posibles puntos 1, 2 y 3 (debido al tamaño del fenotipo, 3 bits) el proceso se ejemplifica en la siguiente figura:

En esta parte del algoritmo, se hace una mejora de los fenotipos y cambia el orden jerárquico de las posibles soluciones, posicionando la más "apta" con una probabilidad acumulada de selección superior.

Individuos seleccionados a cruzar

0	0	1
0	1	0

Cruza:

0	1	0
0	0	0

Punto de cruza elegido aleatoriamente: 1

Figura 3. Cruza

Por su parte para realizar la mutación se sigue un patrón similar a la cruza, con una probabilidad asignada de 0.1 (recomendada), ésta es más baja debido a que cambia la codificación y se aplica a los individuos menos "aptos", según la selección de la ruleta. Si la probabilidad de mutación es inferior a 0.1, se procederá a escoger un punto, el cual dependiendo su naturaleza si es 0 ó 1 (dados por la codificación binaria) serán sustituidos, de lo contrario las parejas no seleccionadas pasarán directamente a formar la siguiente generación. La figura 4 muestra la forma en como se realiza la mutación.

Individuos seleccionados para la mutación

0	1	0
0	0	0

Mutación:

0	1	1
0	0	1

Punto de mutación elegido aleatoriamente: 3

Figura 4. Mutación

Siguiendo este procedimiento se realizaron 20 simulaciones, de las cuales se obtuvo un valor óptimo para el diámetro de los tubos, en donde se presentan variaciones de flujo de 9% máxima y 0.01% mínima.

En la figura 5 se muestra el comportamiento de las posibles soluciones, observándose como el algoritmo encuentra un punto de convergencia en la generación No. 20 y comienza a minimizar las variaciones en el flujo.

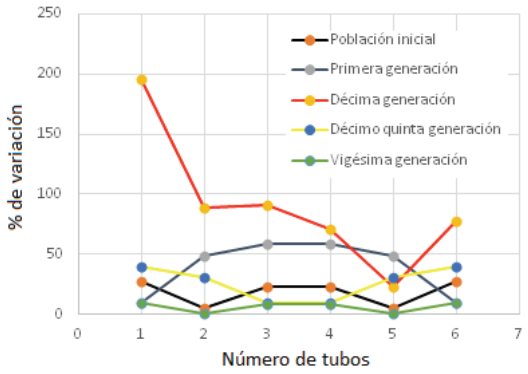


Figura 5. Variación porcentual del caudal en cada tubo encontrando su convergencia en la 20 generación.

En esta solución, el número de tubos debe ser de 6 y el diámetro óptimo de los tubos de distribución debe ser de 3/8 de pulgada, con ello, se logra tener la mejor irrigación. Este resultado se analizó también para un colector de 7 y 8 tubos, mostrando una mejor irrigación con tubos de distribución de 3/8" frente al diámetro que utilizan los fabricantes que es de 1/2".

Conclusiones

Los resultados en este estudio preliminar aportan un diseño óptimo para el futuro diseño de colectores solares planos, pues se observa que utilizando 6 tubos con un diámetro de 3/8" se obtienen variaciones de flujo en los tubos de distribución menores y de igual manera minimizarían el costo de fabricación, implicando que fueran más accesibles para su

adquisición aumentando su uso para sistemas calentamiento solar de baja y de media temperatura.

Referencias

[1] Rossman, L. A., "Computer Models/EPANET" in L. Mays, ed., Water Distribution Systems Handbook, Chapter 12, McGraw-Hill companies, Inc., New York, NY, 1999.

[2] Rossman, L. A., "the EPANET Water Quality Model" in B. Coulbeck, ed., Integrated Computer Applications in Water Supply, Vol. 2, Research Studies Press Ltd., Somerset, England, 1993.

[3] Wikipedia. https://es.wikipedia.org/wiki/Epanet

[4] P. Salgado, R. Dorantes et al. Transient thermal rating in a flat plate solar heating system of a public Olympic pool. Revista Mexicana de Física, Volume 59, Issue 1, January-february, 2013, p. 171-176.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CONACYT a través del Fondo de Sustentabilidad Energética, proyecto 249855.

También se agradece el apoyo brindado por los colegas de la Coordinación de Refrigeración y Bombas de calor del Instituto de Energías Renovables de la UNAM en Temixco, Morelos.

Agradecemos también al Lic. Víctor Adán Durán Rivera su apoyo en la revisión de este trabajo.

Importancia del uso de calentadores eléctricos en ausencia de posibilidad de calentamiento solar

Humberto Eduardo González Bravo y Rubén Dorantes Rodríguez
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
México Distrito Federal
hegb@azc.uam.mx

***Resumen*—** Actualmente y frente al incremento en el costo de los energéticos, el interés comunitario en el uso eficiente de la energía, ha presentado un aumento considerable ligado principalmente a un aspecto económico. La proliferación de condominios verticales como solución a los espacios disponibles en las ciudades es cada vez más común. No obstante, la satisfacción de las necesidades de energía eléctrica, agua, y gas se ven claramente afectadas por la alta densidad de personas que habitan dichos condominios. Dados los programas de hipotecas verdes, la solución de calentamiento de agua ha encontrado una opción en la instalación de calentadores solares. Sin embargo, para edificios mayores a 5 pisos esta solución se ve afectada, debido a las distancias de recorrido y a la superficie disponible para el uso de captadores para el total de habitantes. Por ende, en muchas ocasiones solo queda la opción de uso de gas o energía eléctrica para el calentamiento de agua. Para este caso, en las ciudades es común que las nuevas edificaciones cuenten con suministro de gas natural, debido a la prohibición en el uso de tanques particulares de gas LP por efectos de seguridad. En un análisis técnico económico, se observó que los actuales precios del gas natural dejan en una notable desventaja dicha opción, dado que el costo del kWh eléctrico posee subsidios muy importantes que contrastan fuertemente con la fuente primaria de energía (gas). Se observó que para cumplir el mismo objetivo, en un ejemplo evaluado para un departamento típico, el costo de gas natural es casi 2 veces el costo relacionado con el uso de energía eléctrica e incluso casi 1.5 más costoso que el gas LP. Por lo anterior, y a pesar de la paradoja termodinámica que implica el uso de energía eléctrica frente a la quema de gas natural, resulta en un menor costo de facturación por unidad de energía ocupada.

Keywords—Energía; ahorro y uso eficiente de energía; calentadores solares; calentador de agua, boyler.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente y cómo es posible observar, en documentos tales como el Balance Nacional de Energía 2014, la energía y su forma de consumo, resulta un factor determinante para el desarrollo de un país [1]. La intensidad energética de cada país refleja el grado de desarrollo del mismo, pudiendo remarcar que países tales como EUA o Japón, producen un PIB alto con una cantidad de energía mucho menor, que el caso de países subdesarrollados o en vía de desarrollo. Lo anterior, va ligado profundamente a la eficiencia con la que son llevados a cabo sus procesos. En México el 63.4% de la energía primaria proviene del petróleo y solo el 7.6% de esta energía producida proviene de energías renovables, siendo la más considerable el uso de biomasa y biogás. Por otro lado, el consumo de gas natural abarca ya un 23.6% de la producción total de energía primaria; de este 23.6% que corresponde a 2,079PJ, el 90.3% es utilizado plantas generadoras de potencia y el sobrante es utilizado, entre otras cosas, para el calentamiento de agua o bien de alimentos en el sector doméstico. Es importante remarcar que más del 50% del gas natural es importado, pues en México no se cuenta con la capacidad de producción de dicho energético.

De acuerdo con lo anterior, a pesar del hecho de que en México no se cuenta con el recurso para satisfacer la demanda de gas natural, la apuesta por el uso de dicho energético tanto en el sector transformación como para uso comercial y doméstico va en aumento. Los principales argumentos utilizados para la venta del producto son el "alto" poder calorífico y la amabilidad con el ambiente, al ser "la molécula más limpia de hidrocarburo existente", como aseguró desde 2014 el titular de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Juan José Guerra Abud [2]. Como se menciona en dicho artículo, en México el uso de gas natural ha permitido a las plantas de generación de energía eléctrica que anteriormente usaban carbón, pasar a ser plantas de ciclo combinado que utilizan gas natural como fuente de energía primaria, ayudando a la reducción de "casi un millón de toneladas de bióxido de carbono". Igualmente, se menciona que a través de la reforma energética será posible aprovechar mejor el gas natural y que por eso, se ha promovido el uso masivo del mismo. La propuesta como en otros países se ha observado, es realizar su extracción del energético mediante un proceso denominado "fracking" o fracturamiento hidráulico. En términos generales, es decir, el fracking consiste en realizar una perforación en la tierra hasta niveles donde una roca sedimentaria denominada "lutita" ha almacenado, entre otros compuestos, gas natural producto de la descomposición de materia orgánica por millones de años. Para provocar la fractura de la roca, primero se realizan una serie de explosiones controladas y posteriormente se inyectan grandes cantidades de agua adicionada con químicos, la cual queda contaminada no solo por los químicos sino por el gas que se extrae y los metales contenidos en la roca. De acuerdo con lo mencionado por el Dr. Anthony Ingraffea de la Universidad de Cornell, aún existen problemas técnicos no resueltos, pues la construcción de tuberías de concreto en el subsuelo es complicado y falla en un alto porcentaje, ya que los que no fallan durante la instalación fallan recurrentemente durante su tiempo de vida provocando

fugas. No solo existe esta problemática ligada a la extracción, sino que en la salida del gas natural también se extraen otros compuestos capturados como el bióxido de carbono, metales pesados y algunos compuestos radioactivos [3]. No obstante, incluso la SEMARNAT promueve actualmente la masificación en el uso de dicho energético y se resalta como un energético "amigable con el ambiente", lo cual, es cierto solo en cierta forma pues sus productos de combustión son menos dañinos que en el caso del gas LP, más su proceso de extracción es peligroso y altamente contaminante. De igual manera y visto desde la perspectiva termodinámica, ni el uso gas LP, ni el uso del gas natural y mucho menos el uso de resistencias eléctricas para calentamiento, resultan opciones amigables termodinámicamente, pues su calidad energética es degradada casi en su totalidad al no aprovechar su máximo potencial exergético disponible, en otros términos es "matar una mosca utilizando una escopeta". Por lo anteriormente expresado, el calentamiento solar es el único medio que reúne las características de sustentabilidad buscadas por otras tecnologías.

Aunado a ello el costo del gas natural actualmente es alto, a diferencia de lo que las compañías de gas natural puedan expresar, tratando de escudarse en la ineficiencia de los equipos utilizados tales como estufas y calentadores de agua. Sin embargo, no es difícil darse cuenta de la diferencia en cobro que implica a un hogar de similares características, utilizando gas LP, gas natural y calentamiento eléctrico. Para su demostración, se presenta el siguiente estudio comparativo de los costos implicados por calentamiento de agua sanitaria con las tres fuentes de energía mencionadas anteriormente.

II. METODOLOGÍA

Para la evaluación realizada, se ha considerado un hogar de 60m^2, habitado por dos personas que utilizan la regadera diariamente en baños de 10 minutos aproximadamente. Se considera una regadera de "bajo" flujo de 5 L/min y tres diferentes medios de calentamiento, es decir usando un calentador con gas LP, uno con gas natural y otro calentado eléctricamente.

Inicialmente es necesario presentar la estructura tarifaria utilizada en cada uno de los casos de la cual se discute a continuación.

1) Gas Natural

Para el caso del gas natural el cobro es realizado por el consumo en m^3 determinado por un medidor de flujo volumétrico instalado en el exterior de la casa habitación. El medidor de flujo no es calibrado en su tiempo de vida, ni cuenta con sistema de regulación de medición en base a la temperatura. Para cualquier instrumento de medición la calibración es un aspecto fundamental para la certificación de mediciones confiables. La medición de volumen, para este caso, implica que si la temperatura ambiente aumenta, la cantidad de energía entregada será menor pues la densidad del combustible se ve modificada al cambiar la temperatura. Técnicamente, esto implica que para satisfacer una misma demanda de calentamiento en algunas ocasiones se requerirán más m^3 de gas que en otras, es decir, si la temperatura ambiente crece, la cantidad de energía entregada será menor. No obstante el costo por m^3 de gas natural resulta el mismo no importando las condiciones meteorológicas. En consecuencia, si se instalara un sistema de enfriamiento para las líneas de suministro del gas sería posible obtener un gas más denso y sería posible satisfacer la misma demanda de energía a un menor costo.



Figura 1 Estructura tarifaria del gas natural tomado de Gas natural Fenosa

Por otro lado, de los m^3 estimados por el medidor, se hace una diferencia entre las lecturas del periodo de facturación pasado y actual. De aquí, un primer cobro se establece por concepto de "precio de adquisición". Tomado de la página de gas natural Fenosa, éste es el precio del combustible que se cobra a los clientes, tal como lo cobra PEMEX en pesos por cada m^3. Actualizado a marzo de 2017, el costo por adquisición es de $3.4651 por cada m^3. Luego, se realiza un segundo cobro por $3.8497 pesos por m^3 por concepto de "distribución con comercialización", que según el proveedor es el volumen consumido de gas multiplicado por la tarifa de distribución [4].

Aunado a ello, se realiza un "cargo por servicio" de $90.28, no importando si se consume gas o no y se le suman adicionalmente, $7.27 pesos por ajustes operativos. Al subtotal obtenido aún es necesario sumarle un 16% de IVA. En total, si un hogar consumiera tan solo 1m^3 de gas de manera mensual, pagaría aproximadamente $110 sin consumir nada de gas. Finalmente, y para los nuevos usuarios se cobran $6,000 pesos por "concepto de instalación y puesta en marcha", que pueden pagarse en 36 mensualidades de $166 aproximadamente.

2) Gas LP

El gas licuado de petróleo o simplemente gas LP fue descubierto a partir de inicios del siglo pasado y su uso comenzó a generalizarse alrededor de los años 50's [4]. Se puede obtener como un subproducto del petróleo y presenta como componentes al propano y al butano. Actualmente es utilizado no solo como combustible predominante para calentamiento de agua y alimentos a nivel doméstico, sino a nivel industrial para calor de proceso e incluso para el sector transporte. Se estima que en el 90% de los hogares mexicanos en el centro del país, es utilizado el gas LP como combustible principal de calentamiento [5].

En ocasiones el gas LP se le presenta como un potencial riesgo, sin embargo esto se debe al mal estado de las instalaciones, desde el tanque hasta la línea de consumo, que pudiera resolverse para el caso de los cilindros mediante una sanción a los permisionarios, mientras que para el caso de los tanques estacionarios y elementos de línea es responsabilidad del usuario final, así como de las sugerencias que los permisionarios les hagan. Algunas recomendaciones de seguridad para ello, son la revisión anual de válvulas de carga y descarga, el uso de tubería rígida para la conexión de líneas de gas y la revisión por rayos x del tanque al menos cada 5 años. A diferencia del gas natural, el gas LP es más denso que el aire por lo que en caso de fugas, el gas permanece en la parte baja de los espacios siendo más riesgoso por eso que el caso del gas natural. No obstante, si se mantiene en áreas bien ventiladas, este riesgo disminuye potencialmente.

La forma de distribución de éste energético se da a partir de cilindros móviles de hasta 30kg o tanques estacionarios de 120L hasta 5000L (Figura 2).



Figura 2 Tanque estacionario y cilindro de gas LP

Particularmente en este año, por la apertura del sector energético, los precios han sufrido un incremento de hasta 16.7% dependiendo de los permisionarios que tienen licencia de distribución y venta del combustible, variando el precio hasta $5 por litro de un permisionario a otro [5]. Según datos de la Comisión Reguladora de Energía, el precio promedio para las Ciudad de México es de $7.97 por litro para tanques estacionarios, mientras que para los cilindros es de $14.74 por kg [6]. Al igual que en el caso del gas natural, la densidad varía con el cambio de temperatura, así que cuando se suministra el combustible a temperaturas "altas" la cantidad de masa entregada será menor que a temperaturas más bajas. Actualmente, no se cuentan elementos que compensen los cambios en temperatura en los autotanques, por lo que la cantidad de energía que nos venden a veces es mayor que en otras.

3) Energía eléctrica

Para el caso doméstico la tarifa eléctrica depende de la cantidad de kWh consumidos en un periodo determinado, que puede solicitarse mensual o bimestralmente. El consumo de energía se define como el producto de la demanda de potencia por el tiempo de uso de la carga o el equipo. Para la determinación de la potencia de un equipo es posible utilizar los datos de la placa sea el producto de la corriente en amperes y la tensión en volts o bien la potencia nominal. En algunos casos resulta necesario la medición mediante instrumentos tal como el amperímetro de gancho para la determinación de la corriente y un voltmetro para la medición de la tensión.

Para la explicación de la estructura tarifaria eléctrica se presenta la tarifa 1 como base, al ser la tarifa aplicada en la mayor parte de los hogares de la ciudad de México. Según datos de la CFE el costo del kWh en consumo básico, es decir, por los primeros 75kWh es de $0.793. Posteriormente, los siguientes 65kWh tienen un costo de $0.956 mientras que por cada kWh adicional a los 140kWh se cobra a $2.802 hasta no más de 250kWh al mes [8]. Las tarifas presentadas no corresponden a un valor real del costo de producción de la energía. Las tarifas se mantienen gracias a las aportaciones gubernamentales derivadas de la venta de petróleo. La aportación del gobierno es más alta entre menor sea el consumo de energía por los usuarios (ver Figura 3).



Figura 3 Porcentajes de subsidio gubernamental según límites de consumo [7]

Para el cobro de la energía eléctrica se utilizan Watthorímetros normalmente unidireccionales de 1 fase con una precisión de +/- 0.5%. Recientemente los medidores utilizados son del tipo electrónico superando la precisión y las prestaciones que permite a diferencia de los electromecánicos o de bobina [10].

III. Discusión y resultados

Para la evaluación presentada en éste artículo se tomó como escenario un departamento de 60m^2 ocupado por 2 personas. Se comparó el costo derivado del uso de tres energéticos para el calentamiento de agua para regaderas y alimentos en una estufa de características similares. Las regaderas utilizadas en la comparación tienen un gasto de 5 L/min acorde con la norma NOM-008-CNA-1998 [8]. Mientras que para el caso de la estufa se consideró una estufa MABE modelo EM7665BIO cuyo consumo reportado en estudios de

PROFECO, es de 1,673kJ/h por quemador [9]. Respecto al uso de cada dispositivo, se consideró que la regadera es ocupada 2 veces al día y que el tiempo por cada baño es de 10 minutos. La eficiencia de las calentadores de gas, para ambos energéticos, se consideró de 87%, mientras que para el caso del calentador eléctrico, se consideró una eficiencia del 90%.

La cantidad de energía necesaria para calentar el agua desde una temperatura de la red a 25°C hasta 50°C se calcula como:

$$E_{calentamiento} = mC\Delta T \quad (1)$$

donde:
m = masa de agua
C = Calor específico del agua
ΔT = Diferencia de Temperatura

Considerando que para cada baño, se requieren 100L/día, la cantidad de energía necesaria para el calentamiento de agua es de 11,773kJ, que es la cantidad de energía necesaria sin considerar pérdidas. Por otro lado, considerando el consumo estimado de la estufa y un tiempo de 2h de uso al día, la cantidad de energía necesaria para cocinar, es de 3,346kJ. De lo anterior se puede concluir que el 78% de la energía de calentamiento es utilizada para las regaderas (figura 4), por lo que resulta muy importante el uso de regaderas ahorradoras, pues no solo ahorran agua sino también energía.

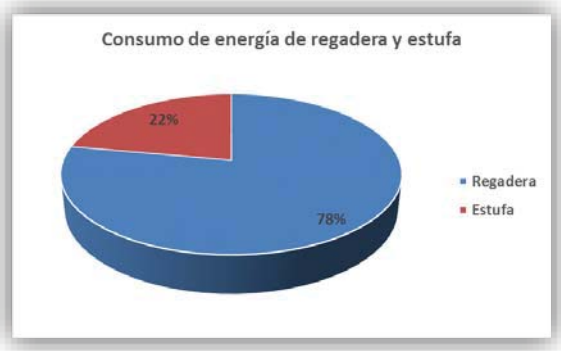


Figura 4 Consumo de energía de regadera vs Estufa

Mientras tanto el consumo energético mensual se obtiene multiplicando el consumo energético diario por 30 días requiriendo un total de 453,572kJ/mes.

Para evaluar el consumo en el calentamiento con gas natural y gas LP es necesario el uso del poder calorífico de cada combustible, el cual se obtuvo del Balance Nacional de Energía 2014 (BNE) [1]. En el caso del gas natural, el poder calorífico reportado es de 41,041 kJ/m^3, mientras que para el caso del gas LP es de 4,124MJ/bl ó 25,940,370 kJ/m^3 considerando que un barril (bl) contiene 158.98L. De lo anterior la cantidad de m^3 de gas en ambos casos se calcula como:

$$Q = \frac{E_{calentamiento}}{PC} \quad (2)$$

donde PC es el poder calorífico y Q es la cantidad de m^3 necesarios para lograr el calentamiento del agua para regaderas y los alimentos en la estufa. De aquí, se estima que se requieren mensualmente 11.05m^3 de gas natural, mientras que de gas LP solo 0.02m^3. De esta manera, a pesar que el gas natural es más "barato" por unidad de energía, el costo total del consumo de gas natural es de $209.93 pesos al sumarse la cuota fija de $90.28 no importando si se consume o no, mientras que para el gas LP es de $139.36.

Por otro lado, considerando un calentador eléctrico de paso, se requerirían 9.6kW eléctricos para satisfacer la cantidad de energía necesaria para calentar el agua en una regadera de 5L/min de 25 a 50°C de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{eléctrica} = \frac{mC\Delta T}{\Delta t} \quad (3)$$

Considerando dos usos de la regadera al día y el mismo consumo de las estufas calentadas eléctricamente, el consumo mensual sería de 73kWh al mes, por lo que considerando un precio máximo de la energía eléctrica de 0.956 $/kWh, el costo de facturación por energía eléctrica sería de $118.11 mensuales.

Tabla 1 Comparación de costos y energía necesaria para calentamiento en un hogar

	Unidad	Gas Natural	Gas LP	Energía electrica
Cantidad de agua diaria	L/día	100.00		
Energía de calentamiento	kJ	11,773.07		
Estufa	kJ	3,346.00		
Consumo mensual		11.05 m3	0.02m2	1235.55kWh
Facturación	$	206.93	$ 139.36	$ 118.11

Lo anterior resulta paradójico desde el punto de vista termodinámico, ya que en la producción de energía eléctrica se quema el gas natural para las centrales de ciclo combinado que son de las más eficientes a nivel nacional. No obstante, en la quema del combustible se pierde aproximadamente un 10%, que sumado a toda la cadena de procesos de conversión hasta su conversión en energía eléctrica al consumidor, se presenta una eficiencia global de 30%, mientras que la quema del mismo combustible en casa (gas natural o GLP) se realiza con una eficiencia de Primera ley de la termodinámica de 87%. Estrictamente, los tres casos resultan una aberración pues el potencial exergético del gas natural y LP es muy elevado. Lo ideal y más eficiente es hacer uso de calentadores solares es un recursos natural renovables y que permitiría aprovechar los recursos energéticos no renovables (gas natual o GLP) en tareas que le demanden el mayor uso de su potencial para el desarrollo de trabajo útil.

IV. Conclusiones

Se realizó la comparación energética y económica entre tres diferentes medios de calentamiento de agua, gas Natural, gas LP y energía eléctrica. Se descarta en este estudio, el uso de

calentadores solares pues los edificios de 11 pisos considerados en este estudio pertenecen a los considerados como megaconstrucciones, que hoy en día comienzan a predominar en las ciudades. El hecho de que no puedan ser considerados se debe a que la superficie disponible en azoteas resulta insuficiente para la cantidad de calentadores planos, considerando que la arquitectura actual solo se preocupa por la estética y no por la eficiencia.

Se presentaron los diferentes medios de facturación para las fuentes de energía comparadas mostrando la inconveniencia que posee el apostar por una política energética en la que el gas natural sea predominante, ya que, por una parte, implica riesgos ambientales muy elevados al considerar el fracking como medio de extracción y por otra parte un riesgo en la seguridad energética al no contar con medios propios para su extracción.

Del estudio, se pudo encontrar que casi un 80% de la energía utilizada para el calentamiento, se invierte en calentar agua para las regaderas, de manera que el uso de regaderas de bajo consumo de agua no solo permiten usar eficientemente el vital líquido sino que reducen significativamente el consumo de energía, sin importar la fuente. De la comparación realizada entre los diferentes medios de calentamiento, el gas natural resultó ser por mucho, el más costoso, pues en su precio de facturación se incluyen tarifas fijas e incluso sin considerar los cargos mensuales derivados del costo de la instalación para su servicio. El gas LP actualmente está siendo prohibido en unidades habitacionales de gran tamaño, al considerarse un riesgo, ya que requiere de almacenamiento para su uso final, a diferencia del gas natural que se suministra por ducto. No obstante, los ductos de gas, también son en sí un almacenador aunque con mayores posibilidades de corte en caso de fuga o incendio.

Del estudio realizado se encontró que para el caso de uso de la energía eléctrica, el costo de facturación es 170% veces menor que utilizando gas natural, mientras que comparado con el gas LP es 150% veces más económico. Lo anterior resulta paradójico y energéticamente aberrante por lo que se deduce que el precio de la energía eléctrica es meramente un aspecto con un alto contenido político, más que el económico.

Los sistemas solares en este caso no fueron comparados pues simplemente no dejan lugar a competencia respecto al uso de otros sistemas de calentamiento. Desde las diferentes perspectivas tanto técnica como económicamente actualmente no tienen competidor.

REFERENCIAS

[1] Secretaría de Energía, «Balance Nacional de Energía 2014,» 2014. [En línea]. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44353/Balance_Nacional_de_Energ_a_2014.pdf. [Último acceso: 29 06 2017].

[2] M. d. Regil, «Gas natural traerá beneficios ambientales, asegura Guerra Abud,» 08 09 2014. [En línea]. Available: http://www.elfinanciero.com.mx/sociedad/gas-natural-traera-beneficios-ambientales-asegura-guerra-abud.html. [Último acceso: 2017].

[3] A. Law y J. Hays, «INSIGHTS ON UNCONVENTIONAL NATURAL GAS DEVELOPMENT FROM SHALE:AN INTERVIEW WITH ANTHONY R. INGRAFFEA,» NEW SOLUTIONS, vol. 23, nº 1, pp. 203-208, 2013.

[4] CONUUE, «Gas Licuado de petróleo,» [En línea]. Available: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/94616/gasLP.pdf. [Último acceso: 27 06 2017].

[5] Expansión, «EL MERCADO DE GAS LP 'ENLOQUECE' CON LA APERTURA,» 18 01 2017. [En línea]. Available: http://expansion.mx/empresas/2017/01/18/el-mercado-de-gas-lp-enloquece-con-la-apertura. [Último acceso: 27 06 2017].

[6] Comisión Reguladora de Energía, «Historial de precios promedio al público de gas LP reportados por los distribuidores,» [En línea]. Available: http://www.gob.mx/cre/documentos/historial-de-precios-promedio-al-publico-de-gas-lp-reportados-por-los-distribuidores?state=published. [Último acceso: 27 06 2017].

[7] L. H. Naranjo, «Visitas tripartitas Profeco-CFE-FIDE,» [En línea]. Available: https://www.profeco.gob.mx/encuesta/brujula/bruj_2015/bol302_visitas_tripartitas.asp. [Último acceso: 28 06 2017].

[8] CONAGUA, «NORMA Oficial Mexicana NOM-008-CNA-1998, Regaderas Empleadas,» 1998. [En línea]. Available: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/N8.pdf. [Último acceso: 29 26 2017].

[9] PROFECO, «Calor de Hogar,» [En línea]. Available: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/119173/Estudio_Estufas_de_Gas_42-55_Julio_2011.pdf. [Último acceso: 29 06 2017].

[10] M. d. Regil, «Gas natural traerá beneficios ambientales, asegura Guerra Abud,» EL FINANCIERO, CDMX, 2017.

[11] Revista eléctrica 2017, «La Evolución de los medidores de Energía Eléctrica,» [En línea]. Available: http://electrica.mx/la-evolucion-de-los-medidores-de-energia-electrica-watthorimetros/. [Último acceso: 28 06 2017].

Evaluación de eficiencia y comportamiento transitorio de sistemas de calentamiento con energía solar

M. Acosta Flores*, H.H. Rodríguez Santoyo, O. Martínez Álvarez
Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Guanajuato
Cortazar, Guanajuato, México
macosta@upgto.edu.mx

***Resumen*— En este trabajo se presenta la evaluación de la eficiencia y la predicción del comportamiento transitorio de sistemas de calentamiento con energía solar. El desarrollo corresponde a una evolución de metodología matemática para hacer más eficiente el proceso de diseño en un contexto de integración de diversos conocimientos asociados a la solución de problemas y el desarrollo de proyectos de transformación de la energía solar. El parámetro de diseño más importante a considerar es el área de transferencia de colección y de los factores de dependencia, tales como la carga térmica o requerimiento de energía de calentamiento, y la intensidad de radiación solar. Se establece a continuación el procedimiento de evaluación de cada uno de ellos, dando énfasis especial a los conocimientos técnicos y matemáticos para la determinación del comportamiento transitorio de este tipo de sistemas. La solución considera el ajuste de datos de radiación solar a un modelo matemático y la predicción de resultados o respuestas de la misma como entrada para determinar el comportamiento de la temperatura requerida para un servicio específico y teniendo como consecuencia el requerimiento del área necesaria del colector para cumplir con los objetivos de calentamiento. El desarrollo de la metodología se basa en colectores de placa y su proyección a la evaluación del comportamiento de los de tubos de vacío por efecto termosifónico. Se desarrollan estructuras metodológicas de balances energéticos y su solución con aplicaciones cuantitativas del desarrollo matemático.**

***Keywords*—eficiencia; comportamiento; sistemas; energía solar**

I. INTRODUCCIÓN

El parámetro de diseño más importante a considerar en un colector solar es el área de transferencia requerida para un determinado servicio en un determinado periodo, el cual viene dado por la siguiente ecuación:

$$A_c = Q / (R\,\eta) \qquad (1)$$

donde:

A_c = Área de captación, m^2

Q = Energía requerida de calentamiento, kJ

R = Irradiación, kJ / m^2

η = Eficiencia de captación, s/d, con valor entre 0 y 1

Partiendo entonces de los factores de dependencia del área del colector, se determina a continuación la manera de evaluación de cada uno de ellos, dando un énfasis especial a los conocimientos técnicos y matemáticos requeridos para su implementación y que permita evaluar el comportamiento transitorio del sistema.

Modelo Matemático del Proceso de Calentamiento

A. *Desarrollo de modelo para un determinado periodo de tiempo*

Energía útil es la diferencia entre la energía solar incidente asimilada sobre el colector y las pérdidas del sistema al ambiente, siendo el resultado neto de cambio energético con respecto al tiempo, considerando que el principal efecto se manifiesta en la masa del tanque acumulador de agua y despreciando el contenido en colector y tuberías:

$$Qu = A_c F_R (S - U_L(T - T_a)) = d(MCpT) / dt \qquad (2)$$

donde:

A_c = Área de captación, m^2.

Cp = Capacidad calorífica, J / kg / °C

F_R = Factor de remoción, s/d

M = Masa de sistema, kg

Qu = Flujo de Energía útil asimilada, W

$S = R(\tau\alpha)$ = Flujo de energía solar neta asimilada, W

R = Irradiancia, W/m^2

T = Temperatura del sistema, °C

T_a = Temperatura ambiente, °C

t = Tiempo, s

U_L = Coeficiente global de pérdidas, W/m^2/°K

τ = Transmitancia, s/d

α = Absortancia, s/d

La solución de (2) para temperatura T en función del tiempo t y para un determinado periodo n, donde las propiedades y parámetros permanecen constantes, se desarrolla como sigue a continuación:

$$A_cF_R(S - U_L(T - T_a)) = MCp\ dT / dt \quad (3)$$

$$dT / dt = (A_cF_R / M/Cp) (S - U_L(T - T_a)) \quad (4)$$

$$dT / (S - U_L(T - T_a)) = (A_cF_R /M/Cp)\ dt \quad (5)$$

$$T_n = Ta_n + S_n /U_L + (T_{n-1} - Ta_n - S_n/U_L)\ exp\ (-\lambda t) \quad (6)$$

donde: $\lambda = U_LA_cF_R / M/Cp$

La energía útil y la eficiencia para un determinado periodo n se determinan con las siguientes ecuaciones:

$$Qu_n = A_cF_R (S_n - U_L(T_n - Ta_n)) \quad (7)$$

$$\eta_n = Qu_n /A_cR_n \quad (8)$$

La eficiencia global se evalúa como sigue:

$$\eta = Q / (A_cR) = \Sigma(Qu_n) / \Sigma(A_cR_n)$$

$$\eta = \Sigma\ A_cF_R (S_n - U_L(T_n - Ta_n))/ \Sigma(A_cR_n)$$

$$\eta = F_R \Sigma(R_n(\tau\alpha) - U_L(T_n - Ta_n))/ \Sigma(R_n) \quad (9)$$

donde las sumatorias se desarrollan desde *1* hasta *n* periodos.

B. Desarrollo de modelo continuo con definición de irradiancia y temperatura ambiente en función del tiempo.

La solución de la ecuación diferencial (2) para temperatura T en función del tiempo t y para una definición de la irradiancia R y la temperatura ambiente Ta en función del tiempo, las cuales se obtienen a partir de ajustes de datos por regresión lineal de mínimos cuadrados y si se considera que las propiedades y parámetros permanecen constantes, se desarrolla como sigue a continuación:

$$R = a + bt + ct^2 \quad (10)$$

$$Ta = a' + b't + c't^2 \quad (11)$$

$$R(\tau\alpha) - U_L(T - Ta) = (MCp/A_c/F_R)\ dT / dt \quad (12)$$

Si $\lambda' = MCp/A_c/F_R$ y sustituyendo (10) y (11) en (12):

$$dT / dt + (U_L/ \lambda')T = (\tau\alpha/ \lambda')R + (U_L/ \lambda')T_a \quad (13)$$

Si $\beta = U_L/ \lambda'$, $A = (\tau\alpha/ \lambda')a$, $B = (\tau\alpha/ \lambda')b$, $C = (\tau\alpha/ \lambda')c$, $A' = (U_L/ \lambda')a'$, $B' = (U_L/ \lambda')b'$ y $C' = (U_L/ \lambda')c'$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$dT / dt + \beta\ T = (A+A') + (B+B')t + (C+C')t^2 \quad (14)$$

Si $m = (A+A')$, $n = (B+B')$ y $q = (C+C')$, se obtiene la siguiente ecuación diferencial lineal:

$$dT / dt + \beta\ T = m + nt + qt^2 \quad (15)$$

La solución de la ecuación diferencial (15) para cualquier temperatura T y condición inicial $T(0) = T_0$, resulta en:

$$T = (T_0 - m/\beta + n/\beta^2 - 2q/\beta^3)exp(-\beta t) + \\ + m/\beta - n/\beta^2 + 2q/\beta^3 + (n/\beta - 2q/\beta^2)t + (q/\beta)t^2 \quad (16)$$

Para fines comparativos se consideran las mismas ecuaciones (7) y (8) para la evaluación de la energía útil y la eficiencia para un determinado periodo n. La eficiencia global se evalúa en base al siguiente desarrollo por medio de integrales en lugar de sumatorias:

$$\eta = F_R\int(R(\tau\alpha) - U_L(T - Ta)dt) / \int (Rdt) \quad (17)$$

donde las integrales se determinan desde 0 hasta cualquier tiempo t, considerando las ecuaciones (10), (11) y (16) para R, Ta y T, respectivamente, como funciones de tiempo para la solución analítica o en forma numérica por el método de integración de Simpson, por ejemplo.

II. Evaluación de Comportamiento Transitorio de Temperatura y Eficiencia

La evaluación de la temperatura como base de estudio del comportamiento transitorio se define de acuerdo a las ecuaciones (6) y (16) y la eficiencia con las ecuaciones (9) y (17). Para la definición anterior se consideran algunos valores tomados de las referencias correspondientes como se procede a continuación:

A. Irradiancia de base estándar y Temperatura Ambiente

Se consideran datos de irradiancia de base estándar para clima templado, según la NMX-ES-001-NORMEX-2005 [1], y temperatura ambiente de base, los cuales se muestran en la **Tabla 1**:

Tabla 1

Periodo	Horario	Irradiancia Solar Promedio Horaria, W/m²		Temperatura Ambiente, ªC
		julio	*diciembre*	
0	7	0.0	0.0	13
1	7-8	137.5	100.0	14
2	8-9	287.5	250.0	15
3	9-10	500.0	437.5	16
4	10-11	712.5	600.0	18
5	11-12	900.0	712.5	20
6	12-13	900.0	712.5	22
7	13-14	712.5	600.0	24
8	14-15	500.0	437.5	26
9	15-16	287.5	250.0	28
10	16-17	137.5	100.0	29
11	17-18	50.0	12.5	30
12	18	0.0	0.0	30

B. Datos de parámetros y propiedades de caso especial

Se consideran datos de parámetros y propiedades base de acuerdo a [2], los cuales se muestran a continuación:

A_c = Área de captación = 1.8748 m^2.

Cp = Capacidad calorífica = 4186 J / kg / °C

F_R = Factor de remoción = 0.85756

M = Masa del sistema = 100 kg

$(\tau\alpha)$ = Transmitancia-Absortancia = 0.8432

U_L = Coeficiente global de pérdidas = 2 y 8 W / m^2/°K

C. Resultados de comportamiento transitorio de temperatura y eficiencia

El comportamiento transitorio de colectores de placa se desarrolla considerando un valor de U_L = 8 W/m^2/°K, para colectores de placa, y de U_L = 2 W/m^2/°K para los de tubos de vacío. Los resultados para temperatura, energía útil, energía solar captada y eficiencia, con ecuaciones (6), (7) y (8), se muestran en las **Tabla 2 y Tabla 3**, respectivamente, para el mes crítico de diciembre:

Tabla 2

Periodo	Temperatura, ªC	Energía, Wh		Eficiencia
		útil	*solar captada*	
0	17.0			
1	17.8	97	187	0.5173
2	20.3	303	469	0.6465
3	24.6	538	820	0.6563
4	30.6	728	1125	0.6472
5	37.3	830	1336	0.6214
6	43.6	769	1336	0.5755
7	48.1	562	1125	0.4942
8	50.6	308	820	0.3757
9	51.1	47	469	0.1012
10	49.8	-148	187	-0.7896
11	47.9	-238	23	-10.1683
12	47.9			
Total	-	**3796**	**7898**	**0.4806**

Tabla 3

Periodo	Temperatura, ªC	Energía, Wh		Eficiencia
		útil	*solar captada*	
0	17.0			
1	18.1	126	187	0.6716
2	20.9	329	469	0.7020
3	25.8	577	820	0.7040
4	32.4	788	1125	0.7009
5	40.3	926	1336	0.6931
6	48.0	907	1336	0.6790
7	54.2	736	1125	0.6545
8	58.5	502	820	0.6124
9	60.5	241	469	0.5139
10	60.8	34	187	0.1821
11	60.1	-82	23	-3.5072
12	60.1			
Total	-	**5085**	**7898**	**0.6439**

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El análisis comparativo de resultados de temperatura y eficiencia para colectores de placa y tubos de vacío, considerando valores del coeficiente de transferencia U_L de 8 y 2 $W/m^2/°K$, respectivamente, y una irradiancia para el mes de diciembre, se muestran en la **Tabla 4**, como sigue:

Tabla 4

Periodo	Temperatura, ªC		Eficiencia	
	Placa	*Tubos de vacío*	*Placa*	*Tubos de vacío*
0	17.0	17.0		
1	17.8	18.1	0.5173	0.6716
2	20.3	20.9	0.6465	0.7020
3	24.6	25.8	0.6563	0.7040
4	30.6	32.4	0.6472	0.7009
5	37.3	40.3	0.6214	0.6931
6	43.6	48.0	0.5755	0.6790
7	48.1	54.2	0.4942	0.6545
8	50.6	58.5	0.3757	0.6124
9	51.1	60.5	0.1012	0.5139
10	49.8	60.8	-0.7896	0.1821
11	47.9	60.1	-10.1683	-3.5072
12	47.9	60.1		
Total	-	-	**0.4806**	**0.6439**

Se observa la correspondencia de mayor temperatura alcanzada para colectores de tubos de vacío por la mayor eficiencia global de 0.6439 contra 0.4806 de los de placa. También se puede apreciar el desarrollo de temperatura y eficiencia más altas al inicio del día, en relación al diferencial de temperatura menor con respecto a la temperatura ambiente inicial, ya que posteriormente disminuye la eficiencia por los diferenciales más altos asociados al incremento de temperatura del termo-tanque por la asimilación de energía.

Es interesante notar la disminución de la eficiencia al final del día asociado a la disminución de la irradiación, lo cual origina pérdidas más grandes hacia el ambiente sin tener una gran asimilación de energía radiante.

Las eficiencias más altas se obtienen para el periodo 3 correspondientes con el diferencial de temperatura mínimo, lo cual origina pérdidas menores

El análisis comparativo, de manera similar al caso anterior del mes de diciembre, de resultados de temperatura y eficiencia para colectores de placa y tubos de vacío, considerando valores del coeficiente de transferencia de 8 y 2 $W/m^2/°K$, respectivamente, y una irradiancia para el mes de julio, se muestran en la **Tabla 5**, como sigue:

Tabla 5

Periodo	Temperatura, ªC		Eficiencia	
	Placa	*Tubos de vacío*	*Placa*	*Tubos de vacío*
0	17.0	17.0		
1	18.2	18.5	0.5734	0.6857
2	21.0	21.7	0.6467	0.7022
3	26.0	27.3	0.6539	0.7035
4	33.1	35.2	0.6458	0.7007
5	41.6	45.2	0.6236	0.6940
6	49.5	54.9	0.5735	0.6789
7	54.7	62.2	0.4776	0.6487
8	57.2	67.0	0.3294	0.5988
9	57.3	69.2	0.0261	0.4904
10	55.9	69.7	-0.6900	0.2211
11	53.7	69.2	-2.827	-0.6398
12	53.7	69.2		
Total	-	-	**0.4694**	**0.6408**

Se observa también la correspondencia de mayor temperatura alcanzada para colectores de tubos de vacío por la mayor eficiencia global de 0.6408 contra 0.4694 de los de placa, las cuales son ligeramente menores a las otras. También se aprecia el desarrollo de temperatura y eficiencia más altas al inicio del día y la disminución de la misma al final.

Los resultados obtenidos con el modelo matemático basado en periodos muestran una congruencia de evolución de temperatura y eficiencia en correspondencia con la irradiancia cambiante a lo largo del día, lo cual permite su aplicación al entendimiento de este tipo de sistemas. La referencia tomada para la predicción del comportamiento de sistemas de calentamiento con tubos de vacío tomando coeficientes de pérdidas menores, servirá de base para una posterior definición del comportamiento según sus características particulares.

REFERENCIAS

[1] NMX-ES-001-NORMEX-2005, Energía solar- Rendimiento térmico y funcionalidad de colectores solares para calentamiento de agua- Métodos de prueba y etiquetado.

[2] J.C. Gutiérrez, Colectores solares planos, Tratamiento teórico, 1a ed., vol. 1, Ciudad Juárez, Chih., Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Instituto de Ingeniería y Tecnología, 2005.

Electrocatalizadores de Pt/C-TiO_2 para la reacción de reducción de oxígeno

J. M Ramírez-Javier[a], A. L. Tobón-Abdón[a], R. G. González-Huerta[b], M. L. Hernández-Pichardo[a,]*

[a] Laboratorio de Nanomateriales Sustentables, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Av. Instituto Politécnico Nacional, 07738, México;
[b] Laboratorio de Electrocatálisis, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, 07738, México.
*mhernandezp@ipn.mx

Resumen—*Dentro de las energías alternas, las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM) resultan atractivas debido a su alta eficiencia en la conversión de energía a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, una de las principales desventajas de estos dispositivos son los altos contenidos metálicos requeridos en el catalizador para la reacción electroquímica de reducción de oxígeno (RRO) y la corrosión de su soporte, comúnmente carbón. Uno de los enfoques para solucionar este problema es el desarrollo de soportes más estables, como el carbón grafitizado o la incorporación de algunos promotores al sistema catalítico como WO_x, MoO_x o TiO_2. Los electrocatalizadores promovidos son interesantes, no sólo por su alta estabilidad en medio ácido y una mayor tolerancia al CO, sino también porque se ha encontrado que estos presentan mayor actividad en la RRO que aquellos sin promotores. En este trabajo se analizó la influencia de la incorporación de nanoestructuras de TiO_2 en diferentes concentraciones (3, 5, 10%wt) a catalizadores de Pt/C para su aplicación en la RRO. Los resultados muestran que estas muestras presentan una mayor densidad de corriente, lo que sugiere que este óxido favorece una mayor distribución de los sitios activos en la superficie del electrodo. Sin embargo, la falta de una meseta bien definida en el control difusional de las curvas de polarización, sugiere que la RRO no se lleva a cabo de manera constante, probablemente debido a que la titania bloquea tanto los poros del carbón con los sitos activos de Pt.*

Palabras Clave—Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), TiO_2, Pt/C, Tranferencia electrónica.

I. INTRODUCCIÓN

Desde el inicio de la revolución industrial la población mundial ha enfrentado el reto de la obtención de energía para impulsar las maquinas e indumentaria generada para su bienestar, la mayoría de esa energía ha sido proporcionada por la quema de recursos fósiles que han implicado una innovación tecnológica tanto para su extracción como para su refinación, generando así un costo extra.

Los combustibles fósiles, es decir, el gas natural, el carbón y el petróleo, se encuentran en la corteza terrestre en cantidades limitadas y, por lo tanto, son considerados recursos no renovables. Puede decirse que estas sustancias almacenan en sus uniones la energía proveniente del Sol, ya que mediante el aprovechamiento de la energía solar, los organismos fotosintéticos consiguen sintetizar materia orgánica a partir de otros compuestos: agua y dióxido de carbono [1]. Sin embargo, en las últimas décadas estos recursos fósiles han comenzado a agotarse dando como resultado que los nuevos productos obtenidos sean más caros debido a que la extracción es mucho más difícil lo que implica una inversión mucho mayor para su obtención y en algunos casos los combustibles obtenidos de estos esfuerzos son de menor calidad. Además, se calcula que hacia el año 2025 estarán consumidas casi el 88% de las reservas originales de petróleo y hacia el 2050 estarán agotados el petróleo y el gas natural [2]. De ahí la importancia del desarrollo de energías alternas.

Dentro de las energías alternas, las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM) resultan atractivas debido a su alta eficiencia en la conversión de energía a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, una de las principales desventajas de estos dispositivos son los altos contenidos metálicos requeridos en el catalizador para la reacción electroquímica de reducción de oxígeno (RRO) y la corrosión de su soporte, comúnmente carbón. El enfoque actual para eliminar la corrosión del carbón es optimizar las condiciones de operación, que incluyen evitar altos niveles de humedad y la operación en alto voltaje. Otro enfoque es el desarrollo de soportes más estables, como el carbón grafitizado o la incorporación de algunos promotores al sistema catalítico como WO_x, MoO_x o TiO_2 [3-5]. Los electrocatalizadores promovidos son interesantes, no sólo por su alta estabilidad en medio ácido y una mayor tolerancia al CO, sino también porque se ha encontrado que estos presentan mayor actividad en la RRO que aquellos sin promotores. En este trabajo se analizó la influencia de la incorporación de nanoestructuras de TiO_2 en diferentes concentraciones (3, 5, 10%wt) a catalizadores de Pt/C empleando un método sencillo para su aplicación en la RRO.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. Síntesis de los electrocatalizadores

Para el catalizador Pt/C se pesaron 80 mg de carbón Vulcan XC-72 y se sonicaron por 1 hora en 20 ml de etanol. Posteriormente se le adicionó la solución de ácido hexacloroplatinico ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) como precursor del platino, agitando durante una hora a temperatura ambiente. Una vez pasado el tiempo se adiciona una solución de $NaBH_4$ en 20 ml de etanol, subiendo la temperatura a 78 °C manteniendo un reflujo de agua. La solución se filtra y se lavó 5 veces, secando finamente durante 8 horas a 70 °C.

Para los catalizadores de con óxido de titanio, se sonicó el carbón Vulcan XC-72 con 20 ml de etanol durante 2 horas, a continuación se le adicionaron 38 µl de terbutóxido de titanio (TBT) manteniendo una agitación de 2 horas después de la adición. Al terminar este tiempo se adicionó 1 µl de agua (H_2O) para asegurar que la reacción se ha efectuado completamente. Se eleva la temperatura hasta los 65 °C hasta sequedad de la muestra. La muestra se muele en el mortero y se lleva a una calcinación en aire estático a 350 °C en un periodo de tiempo de 2 horas. Posteriormente se efectúa un procedimiento semejante para impregnar el platino como en la muestra Pt/C.

B. Caracterización Electroquímica

En este trabajo para los análisis por VC se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos convencional. Todos los potenciales de electrodo están relacionados con el electrodo normal de hidrógeno (NHE) en una solución electrolítica acuosa 0.5 M de H_2SO_4. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo usando un potenciostato Autolab. Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente. El electrodo de trabajo fue un disco de carbón vítreo con un diámetro de 5 mm (0.19 cm^2). Una malla de platino y un electrodo de sulfatos (E=0.680 ENH) se utilizaron como contraelectrodo y como electrodo de referencia, respectivamente. La tinta catalítica se preparó mediante la dispersión del catalizador en Nafion® y 60 µl de alcohol etílico en un baño de ultrasonido durante 15 min. Posteriormente, se depositó una gota que contiene 8 µl de tinta de catalizador sobre la superficie del electrodo de trabajo y se secó en condiciones atmosféricas hasta formar una película delgada sobre el carbón vítreo. La técnica de voltametria cíclica (VC) se utiliza para activar los electrodos y analizar las señales de óxido reducción en la superficie de los electrodos de trabajo. Las mediciones de VC se desarrollaron en un electrolito saturado de argón entre 0.0-1.2 V (NHE) a 50 mV s^{-1} hasta que se alcanzó una respuesta constante (30 ciclos).

Para realizar la caracterización EDR el electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato-Galvanostato Autolab, acoplado con el software NOVA para interpretar los resultados de voltametria cíclica y voltametria lineal.

C. Caracterización Fisicoquímica

Las características de las estructuras cristalinas de los catalizadores, fueron determinados utilizando un difractómetro de la marca RIGAKU modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu Kα (α= 1.5418 Å) con foco lineal. La potencia utilizada fue de 40 kV y 15 mA. Se utilizó un detector de alta velocidad Dtex de área para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. El tamaño de paso fue de 0.02 y la velocidad fue de 5°/min. La identificación de fases se llevó a cabo mediante la comparación de los difratogramas de cada muestra con las tarjetas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources). La ecuación de Scherrer se utilizó para el cálculo del tamaño de partícula promedio, empleando el pico Pt (111).

La caracterización por XPS se efectuó en un equipo K-Alpha de Thermo Scientific, el cual cuenta con una fuente de Al Kα y monocromador. Los espectros generales se obtuvieron empleando una energía de paso de 160 eV y 60 eV para los espectros de alta resolución. Se empleó el sistema de compensación de carga.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un microscopio Nova200 Nanolab, Dual Beam, con una resolución de 1.1 nm. Finalmente, las muestras fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y HAADF (High angle annular dark field), las micrografías se obtuvieron en un TITAN 80-300 con cañón de emisión de campo tipo Schottky operando a 300 kV. La resolución de puntos y el límite de información es de 0,085 nm. Las imágenes digitales de HRTEM se obtuvieron utilizando una cámara CCD y Digital Micrograph Software de GATAN. La composición elemental se determinó por espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) con un espectrómetro EDAX montado en el TEM. Con el fin de preparar los materiales para la observación, las muestras de polvo se dispersaron por ultrasonidos en etanol y se soportaron sobre rejillas de cobre revestidas con carbón.

III. RESULTADOS

Se preparó una serie de catalizadores de Pt/C-TiO_2 con diferentes contenidos de óxido de titanio (3, 5 y 10 % wt.) cuya nomenclatura se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores de Pt/C y Pt/C-TiO_2 sintetizados por el método de reducción química.

Catalizador	*% Pt* [a]	*% TiO_2* [a]
PtC	10	--
PtCT3	10	3
PtCT5	10	5
PtCT10	10	10

[a] % wt.

Los catalizadores se analizaron por difracción de rayos-X (XRD) y los patrones de difracción se muestran en la Figura 1. la presencia del platino en su fase metálica, así como del carbón, se observa un pico amplio de difracción correspondiente al carbón Vulcan en 2Θ = 25°, así como las líneas de difracción a 2Θ = 39.8, 46.2, 67.5 y 81.7°, que indican la presencia del platino (111), (200), (220) y (311) respectivamente. Las señales principales del carbón (2Θ=25°) y del óxido de titanio en su fase anatasa (2Θ=25.28°) son muy semejantes por lo que existe un traslape de sus picos de difracción y por ende, por esta técnica no se puede distinguir las presencia del óxido de titanio en estos catalizadores. Sin embargo se observa que conforme aumenta el contenido de titania en las muestras, la intensidad de los picos del platino y de carbón empieza a disminuir, debido a la presencia del óxido de titanio. El tamaño aproximado de las partículas medidas de platino es de 3 nm lo que permitió un buen desempeño de la actividad electroquímica en estos catalizadores.

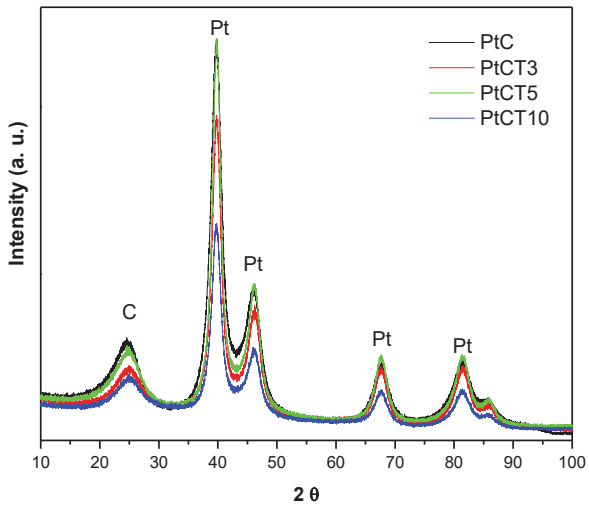


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores de Pt/C-TiO_2 a 350 °C con diferentes contenidos de óxido de titanio.

En la Figura 2 se muestran imágenes típicas de MEB y los espectros EDS de los catalizadores Pt/C y Pt/C-TiO_2. Se observa que estas muestras conservan la porosidad original del carbón Vulcan, lo cual es una característica importante ya que ésta permite la buena difusión del oxígeno en el catalizador. Asimismo, la Figura 2c muestra la presencia de Pt y del Ti no encontradas por XRD.

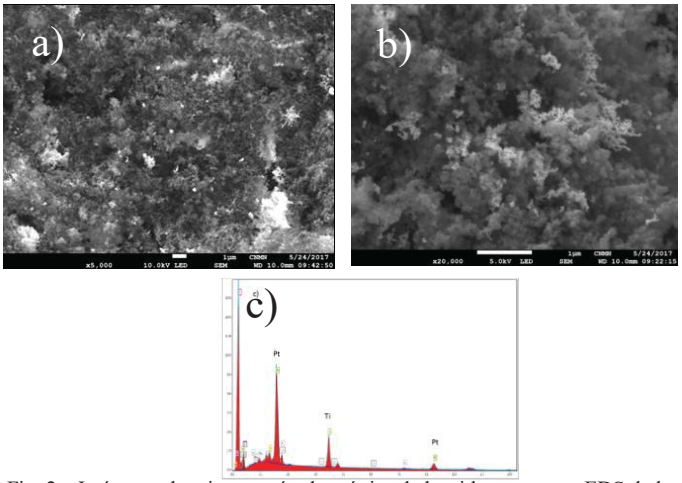


Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro EDS de la muestra Pt/CT5.

Algunas de las imágenes típicas obtenidas a partir de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución de los materiales sintetizados se muestran en las figuras 3 y 4. La Figura 3 muestra una imagen para la muestra Pt/C. Se puede notar que la distribución que tiene el platino en el carbón es homogénea y que por este método se obtiene una buena distribución de las partículas. Las mediciones del tamaño de estas partículas indican que el tamaño va entre 2 a 10 nm, lo que confirma los resultados de DRX.

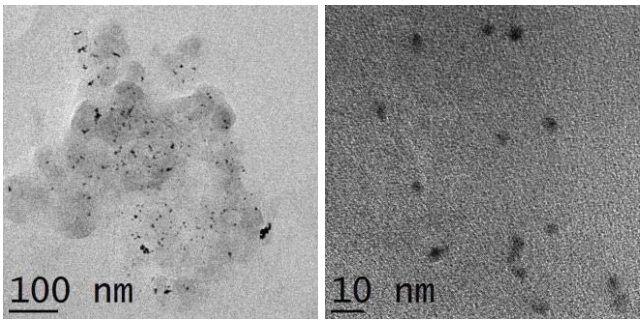


Fig. 3. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra Pt/C.

Asimismo, la Figura 4 muestra imágenes de las muestras sintetizadas con TiO_2. Se observa que el tamaño de partícula se incrementa con la incorporación de la titania en la síntesis. De acuerdo a las mediciones el tamaño de partícula se incrementa a un tamaño promedio de 6 nm. Es difícil distinguir las nanopartículas de Pt separadas debido a su agregación en la superficie de las partículas de TiO_2, por lo que la medición del tamaño de partícula se realizó indistintamente.

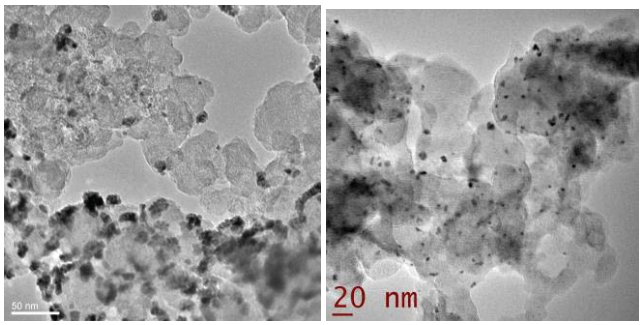


Fig. 4. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la muestra Pt/CT5.

Asimismo, se realizaron análisis de contraste Z (HAADF-STEM) (Figura 5) de las muestras sintetizadas con TiO_2. Se observa una distribución homogénea del platino soportado en el carbón-TiO_2. Las partículas más brillantes corresponden a Pt metálico (elemento más pesado en el sistema), sin embargo, al efectuar los análisis EDS puntual siempre muestran la presencia del titanio y el carbón, lo que nos sugiere una distribución homogénea de las especies en todo el sustrato.

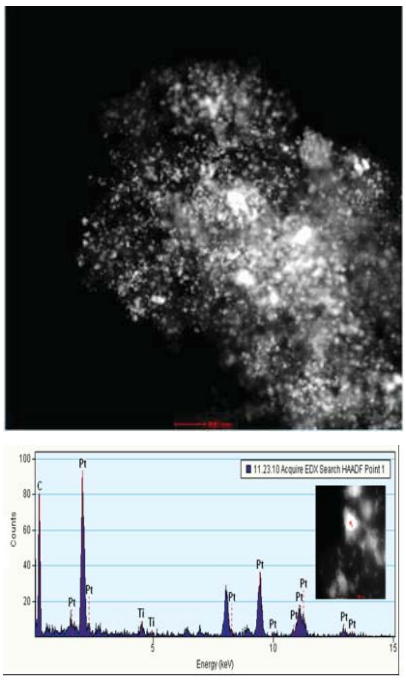


Fig. 5. Imagen de HAADF-STEM y EDS puntual de las muestras Pt/C-TiO_2

.

Se realizaron también análisis XPS de todas las muestras para verificar adicionalmente los componentes de la superficie y los estados de valencia de los catalizadores. El espectro general (Figura 6) corrobora la presencia de los cuatro elementos principales, excepto para el blanco sin Pt, y éste muestra un aumento en la intensidad de la señal del Ti 2p y del O 1s a medida que se incrementa el contenido del óxido de titanio en los sustratos. Este mismo efecto se muestra en los espectros individuales del Ti 2p (Figura 7).

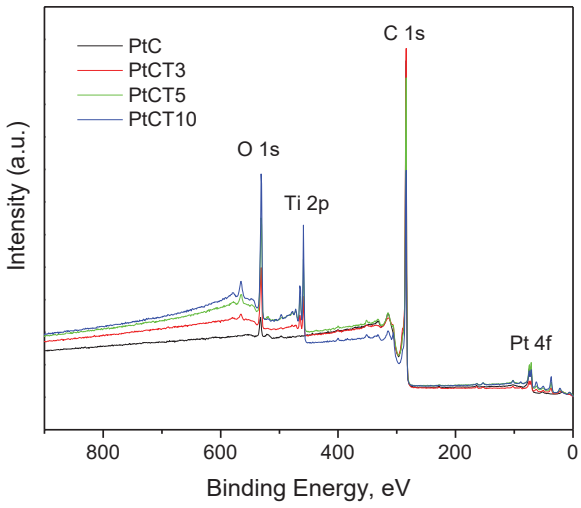


Fig. 6. Espectro general de XPS de las muestras Pt/C y Pt/C-TiO_2.

En este comparativo se puede observar un ligero corrimiento hacia mayores energías de enlace de la muestra que contiene 3% de TiO_2. Este corrimiento puede indicar una transferencia de carga del óxido al metal. Es bien sabido que la RRO está cinéticamente limitada por la transferencia lenta de electrones entre la superficie del catalizador y la molécula de O_2 adsorbida [4]. Por lo que una de las funciones del TiO_2 puede ser facilitar la transferencia electronica durante la reacción. Algunps autores proponen que el aumento de la actividad es por que el óxido forma un tipo de aleación con el platino y existe una tranferencia de carga del óxido hacia el Pt, incrementando la densidad electronica sobre el Pt [6], sin embargo en este trabajo no se encontró un corrimiento significatico en las energías de enlace del Pt, empleando este método de síntesis.

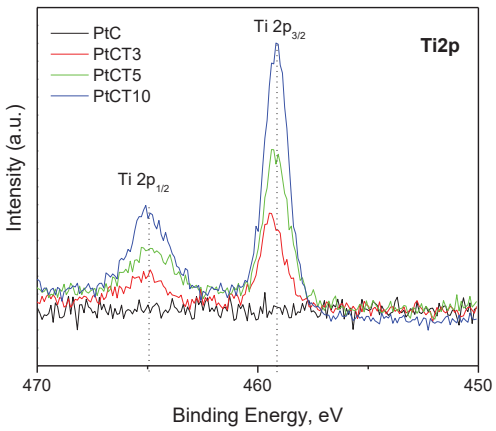


Fig. 7. Espectros XPS Ti 2p de las muestras Pt/C y Pt/C-TiO_2.

Asimismo, el espectro individual para el Ti en la muestra PtCT3 (Figura 8) muestra los picos amplificados de Ti $2p_{3/2}$ y Ti $2p_{1/2}$ a 458.9 y 464.8 eV, indicando la formación de Ti^{4+} en el TiO_2.

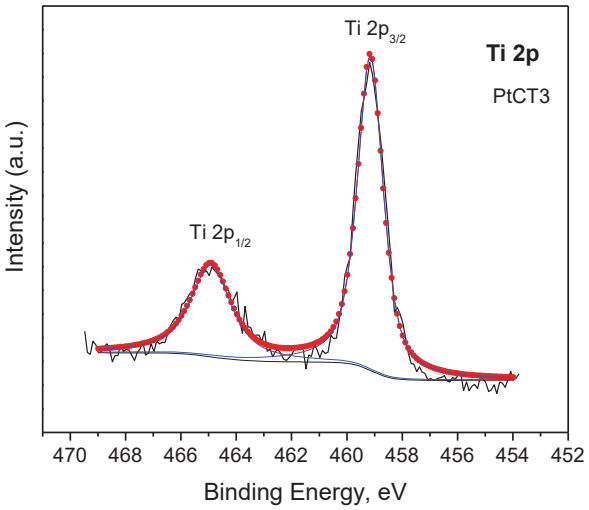


Fig. 8. Espectro XPS y deconvolución de Ti 2p de la muestras PtCT3.

La evaluación electroquímica se efectuó mediante experimentos de voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL) a diferentes velocidades de rotación. Los experimentos de VC se llevaron a cabo en un solución 0.5 M de H_2SO_4 en

un inervalo de 0-1.2 V a temperatura ambiente. La figura 9 presenta el perfil corriente –potencial de los catalizadores de Pt/C-TiO_2. En todos ellos se observa la respuesta característica del platino. En el intervalo de potencial de 0.0 V a 0.3 V/ENH se observa la región de adsorción y desorción de protones, así como la zona de la doble capa entre 0.3 V y 0.5 V/ENH, donde no se lleva a cabo ninguna reacción faradaica, el electrodo está libre de moléculas adsorbidas en la superficie y que verifica la regeneración de la superficie de los electrodos. A potenciales mayores de 0.5 V se observa la región de adsorción de especies OH- seguida de la zona de formación de óxidos (Pt-O) hasta un potencial de 1.2 V/ENH. Finalmente, hacia el barrido catódico se observa la región de reducción de los óxidos formados, iniciando en un potencial de aproximadamente 0.95 V, con una densidad de corriente máxima de entre -1.1 a 2.0 $mAcm^{-2}$, centrada en 0.798 V/ENH.

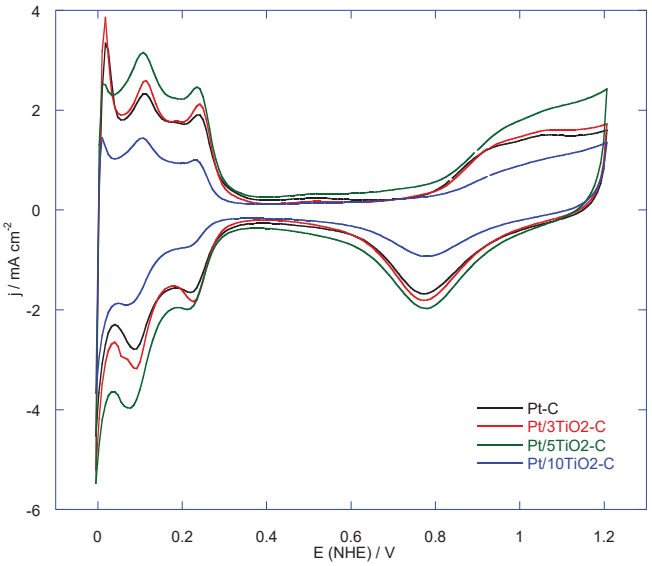


Fig. 9. Voltametrías cíclicas a 50 mVs^{-1} de los catalizadores de Pt/C y Pt/C-TiO_2.

Se observa una densidad de corriente superior para los catalizadores que contienen TiO_2 excepto para el de mayor contenido, lo cual se atribuye a la generación de un efecto sinérgico entre el platino y la titania a bajas concentraciones, como se mostró por XPS. En el caso de la muestra con 10% de TiO_2 se observa que esta muestra tiene una menor capacidad de formación de óxidos de platino, lo cual se atribuye a que un mayor contenido de este óxido puede estar boqueando los sitios activos de Pt, lo que propicia que su pico de reducción sea menor.

Finalmente, en la figura 11 se observan las curvas de polarización generadas con la técnica de voltametría lineal comparadas a 2500 rpm. El potencial a circuito abierto (Eca) alcanzado es de 0.97 V/ENH, el cual es un potencial esperado para muestras que contienen platino. Se observan las tres zonas características de la respuesta de electrodo de disco rotatorio, la primera a bajos sobrepotenciales, entre 0.97 y 0.85 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la densidad de corriente es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, y se observan bajas densidades de corriente.

La zona de control difusional se observa de 0.6 V hasta 0.3 V, la corriente depende de la velocidad de rotación del electrodo, y se observan mesetas casi horizontales, excepto para el catalizador con 5% de TiO_2 (PtCT5). Lo anterior sugiere que la reacción se lleva a cabo con la suficiente velocidad para permitir un control difusional a potenciales mas catódicos, lo que no ocurre con la muestra a 5% en la cual el proceso de transferencia de masa por control difusional se observa menos definida, problemente por el bloqueo de los poros de esta muestra.

Se observa que a una velocidad de rotación de 2500 rpm se obtiene una densidad de corriente de entre 1.7 y 2 mA cm^{-2}. Por último la zona mixta se observa entre 0.6 V y 0.85 V/ENH, en esta zona tienen influencia tanto la transferencia de electrones, como el transporte de masa y ambos procesos influyen en la velocidad de reacción.

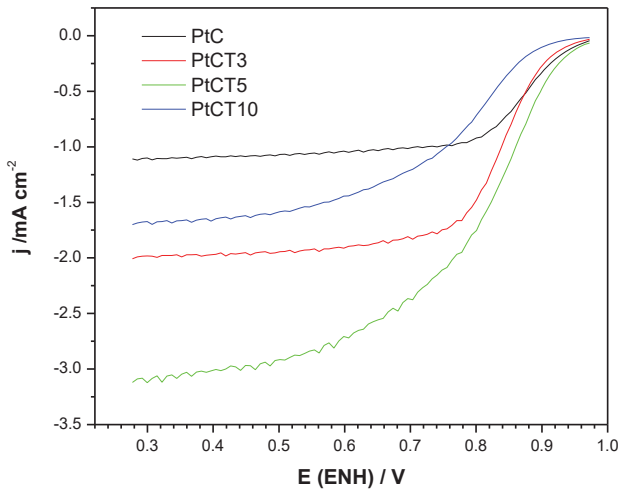


Fig. 10. Curvas de polarización a 2500 rpm de los catalizadores Pt/C-TiO_2, a 50 mV s^{-1} en una solución de H_2SO_4 0.5 M.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de las pendientes de Tafel para estos catalizadores.

Tabla 2. Catalizadores de Pt/C y Pt/C-TiO_2 sintetizados por el método de reducción química.

Catalizador	-b mV dec^{-1}	α	J_0 mA cm^{-2}
PtC	81.0	0.73	2.27×10^{-5}
PtCT3	70.0	0.85	9.20×10^{-6}
PtCT5	80.5	0.74	4.94×10^{-5}
PtCT10	108.2	0.55	1.17×10^{-4}

Se obtuvieron pendiente de Tafel de entre 70 a 110 mV dec^{-1} que corresponden a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo. De estos resultados se observa que la muestra con 3% de TiO_2 presenta una pendiente de Tafel de -81 mV dec^{-1} y un coeficiente de transferencia de 0.73 lo que indica que el potencial es mejor aprovechado en la transferencia de electrones en esta muestra, lo que permite una mejor actividad catalítica hacia la RRO respecto a la muestra sin este semiconductor. Se observa también que la muestra con 5% de TiO_2 presenta parámetros cinéticos similares a los del PtC, sin embargo, esta muestra presentó dificultades en el control difusional. Finalmente también se puede observar que si se excede el contenido de óxido en la superficie del catalizador, se disminuye radicalmente la velocidad de reacción de estos catalizadores, probabemente debido al bloqueo de los sitos activos.

Un análisis global de los resultados indica que la incorporación del óxido de titanio a bajas concentarciones (3% wt) a catalizadores de Pt/C, empleando este metodo, es factible y tiene una influencia positiva en la actividad electrocatalítica de para la reacción de reducción de oxígeno. Se observó que cuando los contenidos de óxido son superiores a 5%, el óxido tiende a bloquear tanto los poros como los sitos de platino, evitando que el oxígeno tenga acceso a los sitios activos, disminuyendo tanto la velociad de reacción, como los procesos difusivos en estos catalizadores. Lo anterior debido a que la RRO, como todas las reacciones electroquímicas, dependen de la transferencia de electrones y el transporte de masa.

Conclusiones

Se sintetizaron catalizadores de platino soportados sobre un sustrato C-TiO_2. Se encontró que la incorporación del óxido de titanio a bajas concentraciones aumenta la actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno probablemente como resultado de la transferencia de carga entre el óxido y el metal. Se observó también que cuando los contenidos de óxido son superiores a 5%, el óxido tiende a bloquear tanto los poros como los sitos de platino, evitando que el oxígeno tenga acceso a los sitios activos, disminuyendo tanto la velocidad de reacción, como los procesos difusivos en estos catalizadores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado a través de los proyectos SIP-20170090 y 20170399.

REFERENCIAS

[1] Pellini Claudio (2015) Los combustibles fósiles: petróleo, gas natural y carbón. http://historiaybiografias.com/combustibles/.

[2] Rodriguez Varela F.J., Solorza Feria O., "Celdas de combustible". Create Space, primera edición Estados Unidos de América, 2010.

[3] J. Shim, Ch. Lee, H. Lee, E. J. Cairns, "Electrochemical characteristics of Pt-WO_3-C and Pt-TiO_2-C", J. Power Sources 102, 2001, pp. 172-177.

[4] L. Timperman, Y.J. Feng, W. Vogel, N. Alonso-Vante, "Substrate effect on oxygen reduction electrocatalysis", Electrochimica Acta, 55, 2010, pp. 7558–7563.

[5] M.L. Hernandez-Pichardo, R.G. Gonzalez-Huerta, P. del Angel, M. Tufino-Velazquez, L. Lartundo, "The role of the WO_3 nanostructures in the oxygen reduction reaction and PEM fuel cell performance on WO_3-Pt/C electrocatalysts", Int. J. Hydrogen Energy, 40, 2015, pp. 17371-17379.

[6] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante, "metal-support interactions between nanosized Pt and metal oxides (WO_3 and TiO_2) studied using x-ray photoelectron spectroscopy", J. Phys. Chem. C, 115 (2011), 20153-20159.

Estudio de caso: Análisis de riesgo ambiental a una termoeléctrica de ciclo combinado

Griselda González Cardoso
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
México D.F.
grgc@correo.azc.uam.mx

Alfonso Espitia Cabrera
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco
México D.F
aec@correo.azc.uam.mx

Resumen

Este trabajo presenta el análisis de riesgo ambiental realizado al sistema de suministro de combustible de gas natural a tres turbinas de una termoeléctrica de ciclo combinado. Para la identificación de peligros se realizó un análisis HazOp donde se detectaron escenarios que se encuentran catalogados como riesgos Tipo "A" No tolerables el cual es una ruptura total de línea en cualquier punto del nodo por factor externo (climatológico, accidente, etc.) y fuga por orificio debido a la corrosión en la línea o en conexiones y accesorios con consecuencias de explosión e incendio en caso de encontrar fuente de ignición.
Las simulaciones se realizaron con el programa Phast versión 6.54, se consultó la información del proceso y en la alimentación de cada escenario se consideraron los controles y medidas de mitigación pasiva y activa como son el tiempo de respuesta de 10 minutos de acuerdo con el US-EPARisk Management Program, Offsite Consequence Analysis Guidance. El cálculo del inventario del material y el flujo a través de un orificio se realizó con modelos de descarga de mismo programa, y adicionalmente se realizó un análisis de frecuencia con el programa LEAK 3.2, para calcular la posibilidad de ocurrencia de diferentes escenarios, el cual resulto una fuga pequeña el caso más probable.

De acuerdo al análisis de consecuencia se observó que los radios más extensos se asocian a la ruptura catastrófica en las líneas. En estos casos se presentan consecuencias de incendio y explosión con radios de gran alcance.

Palabras Clave: ***Riesgo, Termoeléctrica, Incendio, Explosión***

INTRODUCCION

La evaluación de riesgos es una herramienta para estimar y jerarquizar la importancia ambiental de una operación industrial como es la generación de energía, calculando cuantitativamente los impactos por los daños a la salud derivados de la exposición a un riesgo [1].

La identificación de los factores de riesgo en las instalaciones permite establecer las medidas de seguridad necesarias y específicas a aplicar, además de que es una de las tareas fundamentales para la elaboración de planes de emergencia que permitan salvaguardar la seguridad, tanto de los individuos como de las instalaciones que se encuentran expuestas a eventos como fugas, incendios y explosiones.

Diferentes enfoques sobre la evaluación de riesgo están siendo ampliamente usados para apoyar la implementación de las políticas en el ámbito ambiental, las cuatro etapas que involucra la evaluación de riesgo son [2]:

1. Determinación de una entidad, química, física o biológica, que pueda inducir efectos adversos en individuos, poblaciones, comunidades o ecosistemas, siendo asociado a un efecto particular en el ambiente;

2. Determinación de la relación entre la magnitud de la exposición y la probabilidad de ocurrencia de los efectos;

3. Determinación del grado de exposición de la población potencialmente expuesta;

4. Descripción de la naturaleza y de la magnitud del riesgo.

El gas natural es un insumo fundamental para el sector industrial, y en especial para la generación de electricidad en la conversión a ciclo combinado la cual es una tecnología que utiliza gas natural como combustible para generar energía eléctrica [3].

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos en la que predomina el metano (mínimo 80%) y en la que también se encuentran en menor proporción etano, propano, pentano y butano. Es un gas volátil menos denso que el aire (densidad relativa 0.7 kg/m^3) y es extremadamente inflamable y puede formar mezclas explosivas en contacto con el aire (los límites de inflamabilidad inferior y superior se encuentran entre el 4,4 y el 17% en volumen) [4], se han reportado accidentes que ocurren con frecuencia en el manejo del mismo con graves consecuencias en términos de pérdidas de vidas humanas, lesiones graves, interrupción de las operaciones, etc.

La mayoría de los incendios y explosiones en los procesos industriales resultan de la fuga de un combustible, como ponen de manifiesto diversos análisis históricos de accidentes que evidencian que la pérdida de contención (fuga o escape) es el

accidente más frecuente, seguido de los incendios, explosiones y formación de nubes de gas [5].

Las causas por las que se puede producir la rotura de un ducto, tubería o recipiente son diversas: por debilidad estructural (corrosión, erosión, fatiga, defectos de los materiales), por impactos externos, por aumento de la presión debido a diferentes causas (sobrellenado, reacción fuera de control, explosión interna, etc.) o por combinación de los anteriores fenómenos [6].

METODOLOGÍA

Identificación de peligros

La identificación de peligros se realizó en base a los diagrama de tubería e instrumentación (DTI´s), la ingeniería de detalle del suministro del gas natural, y la distribución por líneas de 10" de diámetro a las tres turbinas de gas. Se utilizó el análisis funcional de operatividad (HAZOP) que supone que los accidentes se producen como consecuencia de la desviación de las variables de proceso con respecto de los parámetros normales de operación [7], analizando sistemáticamente las causas y las consecuencias de desviaciones de las variables de proceso, planteadas a través de palabras guías.

Para realizar la evaluación se consideraron eventos en cada uno de los nodos como fallas en tanques, fallas en equipos de seguridad o alivio, mala operación y sobrellenado.

Determinación de Frecuencias

Para el análisis de riesgo es necesario calcular las frecuencias de fuga en los diferentes componentes del sistema (líneas, accesorios, etc.,), que representan el promedio del número de fugas por año de funcionamiento de estos a diferentes tamaños de fugas, desde pequeñas hasta catastróficas.

Para el análisis de frecuencias se llevó a cabo primeramente algunas consideraciones como la asignación de probabilidades y frecuencias de categoría para el caso de estudio. Esto fue basado en la revisión de la base de datos Leak desarrollado por Det Norske Veritas (DNV) que utiliza una compilación de datos genéricos de frecuencia y una colección diversa de trabajos publicados para la obtención de la probabilidad de ocurrencia y de fallo en los componentes del sistema [8].

Calculo de consecuencias

Una vez que se han identificados los peligros, así como haber definido las frecuencias de categorías, la siguiente etapa es el modelado de consecuencias de los eventos seleccionados para el análisis.
Para el cálculo de las consecuencias y la determinación de los radios potenciales de afectación por una fuga en el sistema de los combustibles se utilizó la modelación con el software PHAST desarrollado por DNV que es una herramienta para análisis de riesgo en procesos industriales, y es usado para analizar situaciones que puedan presentar un riesgo a la vida, a la propiedad o al ambiente, con la cual se pueden cuantificar los daños ocasionados. PHAST examina el progreso de un accidente potencial desde la liberación inicial y el límite del campo de dispersión incluyendo modelación de evaporación con efectos inflamables y tóxicos y contiene modelos adaptados para los siguientes escenarios [9]:

- Modelo UDM (Unified Dispersion Model) de descarga y dispersión
- Modelos de radiación por chorro de fuego, flashfire, charco de fuego y bola de fuego.
- Calculo de sobrepresión para explosiones con los modelos de: Baker Strehlow, TNO Multi-Energía y TNT.
- Modelos de liberación de sustancias tóxicas.

Para realizar los cálculos de los escenarios PHAST usa los datos de parámetros y sustancias químicas que contiene, los datos meteorológicos y del escenario que son proporcionados por el usuario para predecir los efectos originados por emisiones atmosféricas de diseño y por emisiones atmosféricas accidentales de materiales peligrosos. Para este trabajo sólo se calcularon las consecuencias para incendio y explosión, utilizando los modelos de radiación y de explosión, de los eventos máximos probables y los eventos catastróficos de riesgo identificados de acuerdo a los criterios de la SEMARNAT [10] como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1. Criterios de zonas de alto riesgo y amortiguamiento

	Toxicidad (Concentración)	**Inflamabilidad (Radiación térmica)**	**Explosividad (Sobre presión)**
Zona de Alto Riesgo	IDLH	5 KW/m^2 o 1,500 BTU/Pie^2h	1.0 lb/plg^2
Zona de Amortiguamiento	TLV_8 o TLV_{15}	1.4 KW/m^2 o 440 BTU/Pie^2h	0.5 lb/plg^2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de riesgos del suministro de gas natural a las tres turbinas se evaluó un solo sistema ya que los tres son iguales.

Identificación y jerarquización del peligro

Se determinaron 3 nodos para la aplicación de la metodología HAZOP para el sistema de suministro del gas natural a las turbinas

1. Interconexión a distribución
2. Calentamiento de gas natural
3. Módulo de gas combustible

Para la Jerarquización de riesgo se evaluaron las desviaciones obtenidas en la técnica de identificación de Riesgo HazOp, donde se les asignó una frecuencia de ocurrencia y una severidad o consecuencia, tomando las medidas de seguridad con las que cuenta la instalación, se evaluaron tres tipos de consecuencias: daños al personal, efectos en la población, impacto ambiental, para obtener los escenarios y sus posibles consecuencias los cuales se muestran en la tabla 2.

TABLA 2. Identificación de escenarios de riesgo

Escenario	Consecuencia
1. Ruptura total de línea de 10" en cualquier punto del nodo por factor externo (climatológico, accidente, etc.)	Fuga, explosión e incendio en caso de encontrar fuente de ignición
2. Fuga por orificio debido a la corrosión en la línea de 10" o en conexiones y accesorios	Fuga, explosión e incendio en caso de encontrar fuente de ignición

Análisis de frecuencias

El enfoque sistemático consiste en evaluar fugas de diferentes tamaños en todas las etapas del proceso; siguiendo entonces criterios del American Institute of Chemical Engineers se definió evaluar en cada nodo fugas pequeñas, medianas, grandes y catastróficas, con tamaños de 5 mm, 25 mm, 100 mm y la ruptura transversal de la tubería correspondiente.

Para determinar el evento más probable se realizó un análisis de las frecuencias de fugas en las tuberías de 10", así como la combinación de las mismas, el análisis se hizo con el programa LEAK 3.2, , se alimentó el diámetro de las tuberías y los equipos y se hicieron las corridas La tabla 3 resume el valor de frecuencia y el tamaño representativo para cada caso.

TABLA 3. Resultados de cálculo de frecuencia por tamaño de fuga.

Fuga	año-1	mm
Catastrófica	9.5098×10^{-5}	161.27
Grande	4.3890×10^{-5}	51.30
Mediana	0.000181129	11.57
Pequeña	0.000693453	2.31

Los resultados obedecen a un cálculo hecho por el programa a partir de datos de falla genéricos, se observa que la frecuencia más probable es la de fuga pequeña con un tamaño de orificio promedio de 2.31 mm ya que es el valor más alto en relación con las otras fugas por lo que sería el evento máximo probable para todo el sistema.

Análisis de consecuencias

Para el análisis de consecuencias se utilizó el programa PHAST alimentándolo con la siguiente información:

Flujo Másico: 0.1321 Kg/seg

Duración de la descarga 600 seg

Inventario de material de 79.26 Kg

Presión 44.1 Bar

T= 50 °C

En cuanto a condiciones ambientales se simuló bajo una Estabilidad Atmosférica F y la SEMARNAT recomienda una velocidad de 1.5 m/s a fin de obtener resultados para las condiciones de dispersión más adversas se tomó esta velocidad que se encuentra en el rango. La temperatura extrema mínima del sitio en los últimos 10 años es de 17.4°C.

Se realizó la modelación con el evento más probable y con el evento más catastrófico los resultados de los radios de afectación se muestran en la tabla 3.

TABLA 3. Radios de afectación

Nodo	Evento	Consecuencia	Radios de Afectación – (metros)	
			Alto Riesgo	Amortiguamiento
1	Ruptura Catastrófica	Incendio de Chorro	279.18	430.447
		Explosión	534.24	704.036
	Fuga pequeña	Incendio de Chorro	5.9	7.35
		Explosión	No se presenta	No se presenta
2	Ruptura Catastrófica	Incendio de Chorro	251.12	385.43
		Explosión	348.06	475.32
	Fuga pequeña	Incendio de Chorro	5.09	6.47
		Explosión	No se presenta	No se presenta
3	Ruptura Catastrófica	Incendio de Chorro	205.03	311.43
		Explosión	284.31	389.89
	Fuga pequeña	Incendio de Chorro	5.09	6.47
		Explosión	No se presenta	No se presenta

El PHAST calcula la posibilidad de ocurrencia de un incendio de chorro que generaría zonas de alto riesgo y amortiguamiento, en los tres nodos en el evento de ruptura catastrófica se tienes radios en donde e podría dañar equipo de proceso por lo que se podría producir un efecto domino con los sistemas que alimentan las otras dos turbinas en las figuras 1, se muestran los radios a diferentes valores de radiación del incendio de chorro por una ruptura catastrófica en caso de encontrar alguna fuente de ignición.

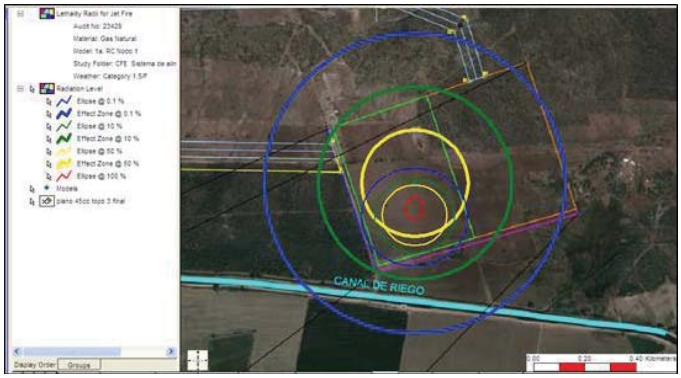


Figura 1. Letalidad por radiación de incendio de chorro por ruptura catastrófica línea de 10”

En caso de encontrar alguna fuente de ignición cercana se podría dar una explosión que generaría zonas de alto riesgo y amortiguamiento como se muestra en la figura 2 para el caso de la ruptura catastrófica. También se podría dañar equipo de proceso o los otros sistemas de alimentación de las otras dos turbinas y generar un efecto domino.

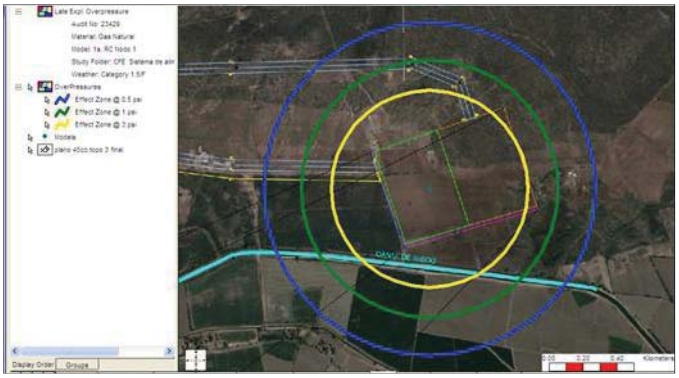


Figura 2. Efectos por sobrepresión por ruptura catastrófica línea de 10”

En el caso de la ruptura catastrófica se presentan consecuencias de incendio y explosión con radios de gran alcance, e implican una importancia significativa ya que se pueden tener letalidades por incendio de hasta el 10% en el límite de propiedad, así mismo se tiene el efecto domino con los otros sistemas de las dos turbinas dentro de la instalación y daño a equipos de proceso.

Como se observa los radios de afectación podrían rebasar los límites de propiedad. Es importante entonces tener control estricto de las fuentes de ignición, contar con sistemas de mantenimiento e inspección que eviten la aparición de fugas, y verificar que los equipos aledaños sean capaces de resistir los niveles de sobrepresión a que pudieran verse expuestos.

De acuerdo al análisis de frecuencia la posibilidad de ocurrencia de este escenario es relativamente remota por tratarse de un evento catastrófico y que el tiempo de respuesta es de 10 minutos por que se tiene que garantizar este mismo para la atención de la emergencia.

Para el caso más probable el programa calcula la posibilidad de ocurrencia de un incendio de chorro que generaría zonas de alto riesgo y amortiguamiento de muy corto alcance. La figura 4 muestran la variación de radiación térmica contra distancia y los alcances de los radios de afectación. Para este escenario no se reporta letalidad por incendio de chorro.

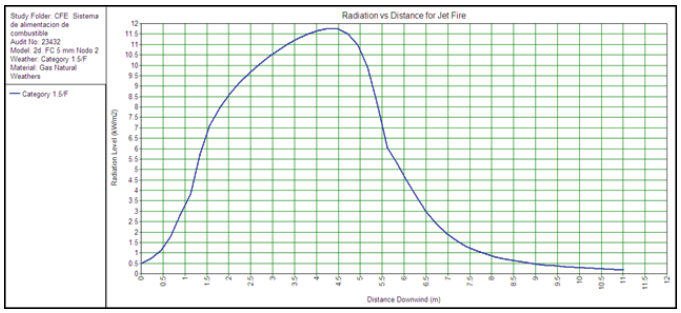


Figura 3. Variación de la radiación de Incendio de chorro por fuga pequeña en línea de 10”

En el caso más probable se presentan solo consecuencias de incendio, pero hay que tener en cuenta que se cuenta con sistemas de alimentación a las otras dos turbinas por lo que se tiene que tener cuidado en que se pueda producir un efecto domino. La explosión no se presenta en este tamaño de fuga.

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de consecuencia se observa que los radios más extensos se asocian a la ruptura catastrófica. En estos casos se presentan consecuencias de incendio y explosión con radios de gran alcance donde se podría afectar líneas y equipos de proceso además de que se podría dañar equipo de proceso o las otras líneas de alimentación, por lo que en caso de presentarse el evento la instalación cuenta con sistemas de seguridad que corten el suministro de gas en su totalidad, evitando en la realidad una concatenación de eventos o efecto dominó.

Con el cálculo de frecuencias por medio del programa LEAK se encontró qué el evento más probable es con fugas pequeñas. En este caso solo se presentan consecuencias de incendio con radios de afectación significativamente menores y la explosión no se presenta en este tamaño de fuga, y el evento domino no se presentaría.

Ya que en estos eventos, las zonas de amortiguamiento no alcanzan a las poblaciones aledañas se concluye que las consecuencias no representan un problema de afectación significativa a la comunidad, sin embargo para algunas consecuencias con tamaños de fuga mayor a 2.52 mm se podría afectar a equipos cercanos y líneas entre sí es importante mencionar que la instalación cuenta con sistemas de seguridad que entrarían en operación y que cortarían el suministro al resto de las líneas (líneas de llegada a cada turbina) por lo que disminuiría los eventos más severos concatenados que pudieran tener repercusiones dentro y fuera de la instalación.

Se encontró que los niveles de riesgo no alcanzan a la población aledaña, ya que se prevén tiempos de respuesta a emergencias de 10 minutos de acuerdo con el US-EPARisk Management Program, Offisite Consequence Analysis Guiadnace.

Dado que la única alternativa efectiva para disminuir el grado de riesgo es evitar las fugas y sus consecuencias y toda vez que esto es difícil por la naturaleza del proceso, se recomienda contar con prácticas de control de la corrosión, así como programas de mantenimiento e inspección que eviten fugas, o en su defecto limiten la ocurrencia a fugas pequeñas, que no representan niveles de riesgo inaceptables.

REFERENCIAS

[1] Evans J., Fernández A., Martínez M., Ize I., Ramírez P., Zuk M., "Introducción al análisis de riegos ambientales", D.F. INE-SEMARNAT, 2003.

[2] Marcomini A., Critto A. y Suter G., " Decision Suport Systems for Risk-Based Management of Contaminated Sites. Nueva York : Springer", 2009.

[3] Santos-Reyes G., "Individual risk assessment for an oil&gas installation", ESREL, 2010.

[4] Han, Z., Weng, W., "An integrated quantitive risk analysis method for natural gas pipeline network", J Loss Prev Process Ind, 2010, 23 2, 428-436, 2010

[5] Muñoz, M. A., "Estudio de los parámetros que intervienen en la modelización de los efectos de grandes incendios de hidrocarburo: geometría y radiación térmica de la llama", Tesis doctoral, Universidad Politecnica Cataluña, Barcelona, 2005

[6] Alcántara, G. M., & González, M. T, "Informes técnicos. Modelación de radios de afectación por explosiones en instalaciones de gas", México: CENAPRED, 2015

[7] Aiche, "Center of chemical process safety", Consultado el 15 de agosto de 2015. http://www.aiche.org/ccps/glossary/process-safety-glossary/dow-fire-and-explosion-indexfei

[8] Pitblado R., Bain B., Falck A., "Frequency data and modification factors used in QRA studies", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 24 (2011) 249-258, 2011

[9] DNV GL, "Hazard analysis- Phast", DNV GL, 2015

[10] Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas (DGGIMAR) "Guía para la elaboración de Estudio de Riesgo Ambiental (Instalaciones en Operación)", SEMARNAT, 2015

Estudio de la factibilidad para la optimización energética y eliminación de contaminantes de corrientes de desecho de procesos industriales

*W. C. Bonilla-Blancas, J. A. Olmedo-Wooder
Departamento de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica e Industrial
Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec
Ecatepec de Morelos, Edo. De México, MÉXICO
*wcbonilla@tese.edu.mx

*D. Gabriel, M. Mora
Departament d'Enginyeria Química, Biològica i Ambiental,
Universitat Autònoma de Barcelona
Barcelona, ESPAÑA
*david.gabriel@uab.cat

***Resumen*— Diversos procesos industriales como la producción de pigmentos con base de azufre y la producción de cemento por el proceso Clinker vía húmeda generan cantidades importantes de subproductos que no son aprovechados o que son emitidos a la atmosfera y pueden causar problemas de contaminación. En el caso de la producción de cemento, después de la calcinación se emiten a la atmosfera cantidades importantes de óxido de azufre y energía en forma de calor. Para el caso de la producción de ciertos pigmentos se generan emisiones importantes de dióxido de azufre y cantidades importantes de calor.**

En este estudio se presentan los resultados del análisis para la recuperación de energía en forma de calor, así como propuestas para el tratamiento y posterior aprovechamiento de subproductos del tratamiento de los óxidos de azufre. Usando el software para la simulación de procesos Aspen ONE, se logró simular a partir de la etapa de calcinación procesos adyacentes para la recuperación de calor, usando el método pinch se encontró el punto óptimo para el diseño de la red de intercambio de calor y su posterior aprovechamiento e interconexión en todo el proceso para el tratamiento de azufre. Derivado del tratamiento de las corrientes con un contenido alto de óxidos de azufre con métodos de tratamiento alternativos a los procesos fisicoquímicos, se obtuvo una corriente residual secundaria de gas con contenido alto de metano que se utilizó para generar energía eléctrica con una microturbina. El caudal calculado de biogás fue de 8.65 m^3/h y al introducir este en la micro turbina se generó una potencia neta de 28 kW que podrían ser utilizados para alimentar parte del proceso o para inyectarlo a la red eléctrica. O de preferirse, podría ser utilizado para producir 308 MJ/h de energía calorífica.

Keywords*— *Aspen ONE, Método Pinch, Cogeneración

I. INTRODUCCIÓN

La contaminación y el calentamiento global, son temas ampliamente discutidos en los últimos años, los cuales son provocados por diversos sectores, entre ellos el sector industrial. Los óxidos de azufre (SO_x) son gases contaminantes cuya eliminación de los gases residuales de algunas industrias es de suma importancia debido a que estos son los principales causantes de la lluvia ácida. El pH de la lluvia cuando no está contaminada con SO_x es de alrededor de 5.6 (debido al CO_2), pero al haber óxidos de azufre estos disminuyen el pH de la lluvia hasta 2 o incluso menos produciéndose así la lluvia ácida. Esta ocasiona graves problemas debido a que acidifica la tierra y los mantos acuíferos ocasionando daños a la flora y fauna hasta tal punto de dejar lagos enteros sin vida marina, excepto algunas especies de algas que toleran medios ácidos [1].

Los procesos industriales como la producción de cemento por el proceso Clinker vía húmeda o la producción de pigmentos con base de azufre generan cantidades importantes de SOx. En el caso de la producción de cemento, después de la calcinación se emiten a la atmosfera cantidades importantes de óxido de azufre y para el caso de la producción de ciertos pigmentos se generan emisiones importantes de dióxido de azufre. En ambos casos se generan cantidades considerables de energía en forma de calor que no son aprovechadas.

Actualmente existen diversos métodos fisicoquímicos para el tratamiento de gases de combustión antes de ser liberados a la atmósfera. El lavado húmedo es uno de los métodos habituales para el tratamiento de gases contaminantes debido a su eficiencia y su bajo costo económico de inversión. Este método hace entrar en contacto los gases con un medio acuoso, el cual depende del gas contaminante a tratar, para que el gas contaminante sea absorbido por el medio acuoso. De esta forma los gases de combustión se "lavan" y pueden ser emitidos a la atmósfera, por otro lado, el contaminante es transferido al medio líquido del cual tienen que ser tratado posteriormente. Es por este motivo que se han buscado alternativas económicas que no generen subproductos contaminantes para el tratamiento de estos efluentes. Es así que se ha recurrido a los procesos biológicos donde los efluentes contaminados son tratados con microorganismos que degradan los contaminantes a subproductos no dañinos para el medio ambiente y que pueden tener un valor económico.

En esta época, en la que se trata con problemas económicos, energéticos y ambientales, la eficiencia energética se presenta como una solución interesante para estos tres

problemas. Si se aplica de manera concientizada nos permite ahorrar recursos económicos, ayuda a posponer el agotamiento de los recursos energéticos fósiles y contribuye a reducir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera.

Un método para realizar una optimización a un proceso es el Análisis Pinch. El análisis pinch se puede definir como una herramienta para la optimización de redes de transferencia de calor, el cual se basa en la aplicación de la primera y segunda leyes de la termodinámica. El análisis pinch busca minimizar el requerimiento energético de una planta de proceso, mediante la organización del sistema en una red, donde la energía disponible es aprovechada en una topología donde las corrientes calientes y las corrientes frías alcanzan el objetivo de máximo aprovechamiento energético [2].

El análisis pinch permite entender un proceso como un sistema en el cual hay corrientes con suficiente carga energética y otras con necesidad de dicha carga energética; de manera que el objetivo radica en organizar el sistema de transferencia de calor en una red, siguiendo el patrón de organización del método que bifurca el sistema en dos regiones claramente definida.

En el presente trabajo se propuso mejorar la eficiencia energética de un proceso biológico de tratamiento de gases residuales para la eliminación de SOx, y que recupera azufre elemental, aprovechando la energía calorífica producida en la etapa de calcinación de los procesos antes mencionados.

Para lo cual se utilizó el conjunto de programas AspenOne de la compañía AspenTech, los cuales se enfocan en la ingeniería de procesos y la optimización. Se utilizó Aspen Plus para realizar la simulación del proceso biológico y se diseñó una red de intercambiadores de calor mediante el método pinch con la ayuda de Aspen Energy Analyzer. Además, se simuló un proceso de cogeneración alimentado con el biogás producido en el proceso biológico.

II. ANTECEDENTES

En el trabajo presentado por, Mora y col. [3] propusieron un proceso de tratamiento biológico para reducir sulfato en un reactor UASB como primer paso para recuperar azufre de efluentes residuales con alto contenido de sulfatos. Lo que hace viable la propuesta es el uso de desperdicios orgánicos como la vinaza, suero de queso, purines o glicerol crudo como fuente de carbono para reducir el sulfato. Además, que se enfoca en la minimización de la producción de metano para aumentar la sulfato reducción.

Se realizaron pruebas para determinar la fuente de carbono que tuviera mayor actividad con la menor producción de metano para mejor la reducción de sulfato. Las pruebas realizadas determinaron que el glicerol crudo era la mejor opción. Después se utilizó un reactor UASB para llevar a cabo la etapa de sulfato reducción. Este estaba hecho de vidrio, con un volumen de reacción de 1 L y un volumen total de 2 L. Un medio mineral, que representaba la corriente rica en sulfatos fue bombeado desde la parte inferior del reactor junto con la fuente de carbono. Un flujo total de 0.5 L/h fue bombeado al sistema. La temperatura y el pH no fueron controlados, pero sí monitoreados. El gas fue recolectado en una bolsa Tedlar de 5 L para analizar la concentración de H_2S, la concentración de metano y la tasa de flujo de metano. Los flujos de entrada y salida fueron muestreados cada dos días para analizar el carbono orgánico total (COT) y los compuestos de azufre (sulfato, tiosulfato y sulfuro). El diagrama del reactor puede verse en la Fig. 1.

El UASB se inoculó con lodo anaeróbico granular de un UASB para la producción de biogás de una industria de papel y celulosa. La operación del reactor duró 4 meses. La concentración de entrada del sulfato y el TRH fue de 220 mg $S\text{-}SO_4^{2-}$/L y 2 horas respectivamente. La fuente de carbono, glicerol crudo, fue alimentado a diferentes VCO. Se establecieron cuatro periodos de operación, como se puede observar en la Tabla 1, con diferentes condiciones a lo largo del estudio.

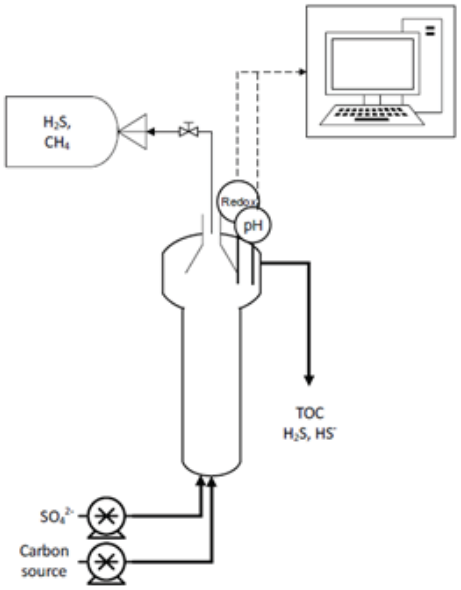


Fig. 1. Diagrama del diseño de la sulfato reducción.

Tabla 1. Condiciones examinadas durante el tiempo de operación del UASB.

Tiempo (días)	COT (mg C/ L)	DQO (mg O2/L)	VCO (mg C/L h)
0 – 50	176	548	90.0
50 – 90	503	1567	258
90 – 110	607	1891	311
110 – 140	329	1026	168

Al finalizar el estudio se obtuvieron los porcentajes de eficiencia de eliminación de COT y sulfato, los cuales se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de las eficiencias de eliminación de sulfato y COT (S-EE y C-EE respectivamente) obtenidas del reactor UASB.

Eficiencia de eliminación (EE)	Periodos de operación			
	0 – 50 días	*50 – 90 días*	*90 – 110 días*	*110 – 140 días*
S-EE (%)	30.5±8.0	83.0±12.8	97.1±2.9	57.6±13.5
C-EE (%)	73.6±17.0	80.8±5.2	43.0±8.1	35.3±6.6

De esta forma se concluyó que se alcanza mayor eficiencia con tasas de alimentación de COT por arriba de 2.3 g C/g SO42-, cuando la fuente de carbono no limita el proceso.

Por otro lado, Duque y col. (2010) [4] realizaron la simulación, con la ayuda de Aspen plus, de dos alternativas para la remoción de SO_2 de los gases de escape de hornos de una cementera que opera con el proceso de Clinker húmedo y de esta forma apoyar a las cementeras en la selección de la tecnología más adecuada para cumplir las regulaciones ambientales. Las tecnologías comerciales seleccionadas para la remoción de SO2 fueron la de caliza húmeda (wet limestone) y la de polvo de horno de cemento húmedo (wet cement kiln dust, CKD). El proceso de remoción por caliza (carbonato de calcio, $CaCO_3$) húmeda es una elección interesante por varias razones: tiene una eficiencia de remoción alta; la materia prima requerida puede ser obtenida directamente de la planta ya que la caliza es un material necesario para la producción de Clinker; el yeso (sulfato de calcio dihidrato, $CaSO_4.2H2O$) generado como subproducto puede ser utilizado como aditivo para la producción de cemento reduciendo los costos de producción y evitando la disposición de sólidos finales. En la Fig. 2 [4] se puede observar el esquema de este proceso.

De igual forma existen varias razones para el uso de CKD húmedo: es un subproducto del proceso del Clinker el cual no tiene valor comercial: el sulfato de potasio (K_2SO_4), un subproducto del proceso de remoción, tiene aplicaciones como fertilizante y puede ser vendido; además un compuesto sólido conformado principalmente de carbonato de calcio se obtiene en el proceso, este tiene características similares a la materia prima para el proceso del Clinker y por la tanto puede ser reutilizado como materia prima. El diagrama de este proceso se muestra en la Fig. 3 [4]. Con la ayuda de Aspen plus se obtuvieron los flujos de agua y materia prima necesarios para la eliminación del SO_2 de los gases de combustión en ambas tecnologías, se obtuvo un dimensionamiento aproximado del lavador calculado por el programa de acuerdo a las condiciones establecidas y también se determinó la composición de los gases purificados.

Con los resultados obtenidos se concluyó que el proceso de remoción de SO_2 con CKD húmedo era menos eficiente con las condiciones utilizadas para el estudio, debido a que el óxido de potasio presente en el CKD era posible remover sólo el 50% de SO_2. Además, que el flujo de la solución de CKD es más grande que el del proceso con caliza, lo que conlleva equipos más grandes y costos de operación mayores. Por lo que se determinó que la tecnología más adecuada para su uso en cementeras es el proceso de remoción de SO_2 con caliza húmeda porque, aunque es menos rentable que el de CKD bajo las condiciones estudiadas, es mucho más simple, es ampliamente conocido y produce yeso que puede ser utilizado directamente en el proceso de producción del cemento.

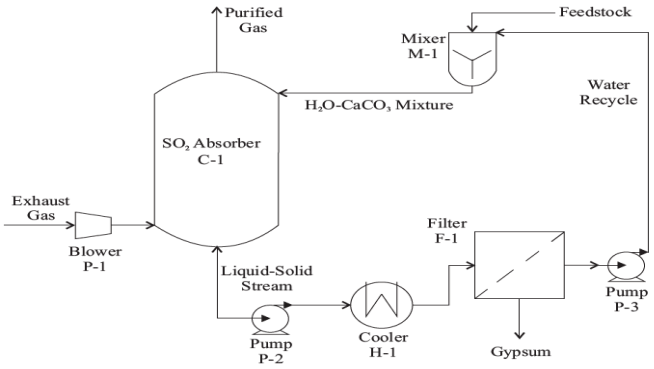


Figura 2. Proceso de remoción de SO2 utilizando $CaCO_3$ [4].

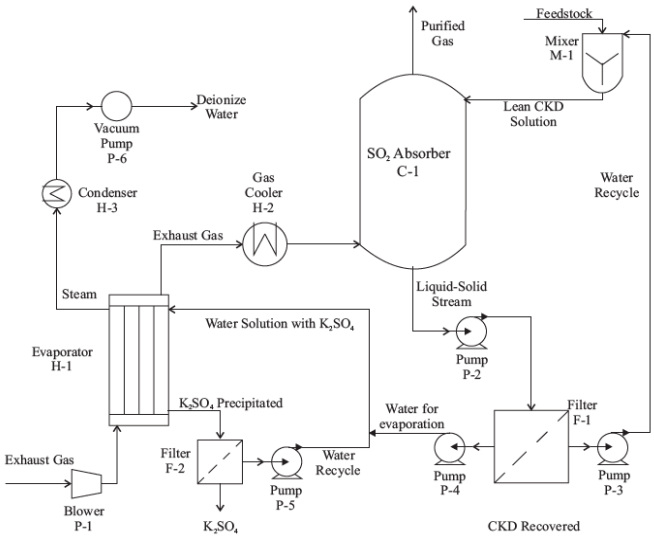


Fig. 3. Proceso para la eliminación de SO_2 utilizando polvo de horno de cemento [4].

Como podemos darnos cuenta el uso de softwares de simulación son de gran utilidad, ya que nos ahorran tiempo de estudio experimental, si las condiciones del proceso cambian es rápido y fácil modificar el modelo, nos permite comparar entre dos o más procesos diferentes de forma rápida o nos permite corroborar la eficiencia de un proceso ya establecido, o como lo es en el presente trabajo, simular un proceso que aún no se ha implementado físicamente para ayudar en el desarrollo de este.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó Aspen Plus para simular el proceso de tratamiento biológico de gases residuales a partir del proceso mostrado en la Fig. 4.

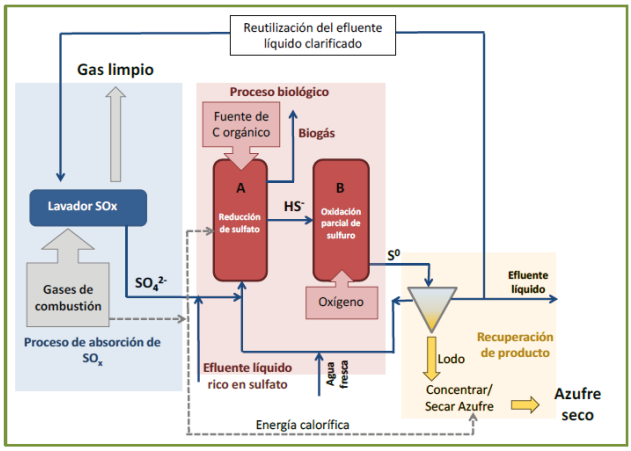


Fig. 4. Esquema propuesto para el tratamiento de gases conteniendo SO_2 y aguas residuales conteniendo sulfato para la recuperación de azufre elemental.

El proceso consiste en una primera etapa de tratamiento fisicoquímico de absorción a pH=8 con una disolución alcalina de NaOH para favorecer la absorción de SO_2 que presenta pH ácido en disolución. El SO_2 reacciona con el oxígeno del agua y debido al alto pH que se maneja en el lavador y la alta concentración de SO_2 en el gas residual se genera un efluente líquido con pH ligeramente ácido y alta concentración de sulfito/sulfato (SO_3^{2-}/SO_4^{2-}).

Esta corriente segregada, rica en compuestos oxidados de azufre (COS), se lleva a una segunda etapa donde se produce un tratamiento biológico para transformar los COS en azufre elemental. El primer paso en este proceso biológico somete la corriente rica en COS a un primer proceso anaerobio en un reactor de lecho tipo UASB (ver Fig. 4, reactor A) con biomasa sulfato reductora (BSR) y utilizando como fuente de carbono glicerol crudo u otro residuo orgánico compatible con el proceso biológico. De la energía obtenida de la fuente de carbono los microorganismos anaerobios utilizan una pequeña parte para crecimiento y el resto para realizar las reacciones de sulfato reducción que dan como resultado la producción de metano, sulfuro y alcalinidad principalmente.

El efluente líquido del reactor UASB se utiliza como alimento del segundo reactor (ver Fig. 4, reactor B), en este caso un reactor continúo de tanque agitado (RCTA). Este efluente tiene un alto contenido en bisulfuro (HS^-) disuelto y el proceso que se lleva a cabo en el RCTA es la oxidación parcial de bisulfuro a azufre elemental utilizando biomasa sulfuro-oxidante (BSO). Este proceso puede realizarse en un alto rango de pH (1.5 a 10).

El efluente resultante del reactor B se conduce a una tercera etapa que consiste en una centrífuga para separar el azufre elemental de la biomasa y el agua ya que el azufre es el compuesto más denso. Una parte de la corriente de agua resultante de esta centrífuga se reutiliza para el lavador de gases de la primera etapa del proceso. De esta forma se disminuye la cantidad de agua fresca suministrada al proceso. El lodo de azufre elemental obtenido de la centrífuga es llevado a un secador, que se plantea que sea un secador de cinta donde el material se seca mediante una corriente gaseosa caliente (por lo general aire), para obtener finalmente un azufre elemental seco con alrededor de un 5-10% de impurezas, esencialmente biomasa y sales inorgánicas.

En este proceso no es importante únicamente el balance de materia y la valorización de los SOx si no que una de las características más importantes es el potencial que ofrece el proceso en cuanto a la energía calorífica que se genera. En este trabajo se propone aprovechar la energía calorífica contenida en los gases de combustión mediante intercambiadores de calor para calentar la corriente de aire utilizada en el secado del azufre. También se ha considerado el aprovechamiento de energía calorífica para calentar el efluente de la etapa de absorción hasta una temperatura de 35 °C ya que esta temperatura es óptima para el proceso biológico, alcanzándose así las máximas velocidades de reacción y obteniendo rendimientos óptimos en los reactores.

A. Configuración de Aspen Plus

Para realizar la simulación en Aspen Plus se utilizó el método de cálculo de propiedades ELECNRTL ya que permite trabajar con electrolitos y en este proceso están presentes algunos de ellos. Un método de cálculo de propiedades es un conjunto de modelos matemáticos que Aspen Plus utiliza para calcular las propiedades termodinámicas y de transporte de los componentes [5].

Se creó una lista de componentes a partir de las sustancias y compuestos presentes en las reacciones consideras en cada parte del proceso, de la composición de los gases residuales y los insumos y productos del proceso. Para simular la biomasa producida en los biorreactores se utilizó el compuesto Etil-cianoacetato que posee la misma fórmula ($C_5H_7NO_2$) [6], esto debido a que no se tienen datos de la biomasa para crear un compuesto en Aspen plus.

Después se creó una lista de reacciones de equilibrio con la ayuda del asistente Electrolyte Wizard las cuales se presentan en la Tabla 3. En esta se incluyen reacciones de equilibrio que tienen lugar en el lavador de gases, las reacciones de disociación del agua y del NaOH, así como otras reacciones de equilibrio posibles propuestas por el asistente, que corresponden a componentes que participan en el proceso.

Tabla 3. Reacciones de equilibrio que tienen lugar en el lavador de gases

Reacción	Lista de reacciones de equilibrio creadas con Electrolyte Wizard	
	Tipo	*Estequimetría*
1	Equilibrio	$H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O+ + HSO_4^-$
2	Equilibrio	$H_2O + HSO_3^- \leftrightarrow H_3O^+ + SO_3^{2-}$
3	Equilibrio	$2H_2O + SO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_3^-$
4	Equilibrio	$HCL + H_2O \leftrightarrow CL^- + H_3O^+$
5	Equilibrio	$H_2O + HSO_4^- \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$
6	Equilibrio	$NH_3 + HCO_3^- \leftrightarrow H_2O + NH_2COO^-$

7	Equilibrio	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow OH^- + NH_4^+$
8	Equilibrio	$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+$
9	Equilibrio	$2H_2O + CO_2 \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+$
10	Equilibrio	$H_2O + HS^- \leftrightarrow H_3O + S^{2-}$
11	Equilibrio	$H_2O + H_2S \leftrightarrow H_3O^+ + HS^-$
12	Equilibrio	$H_2O \leftrightarrow OH^- + H_3O^+$
NaOH	Disociación	$NaOH \leftrightarrow OH^- + Na^+$

B. *Diagrama de la simulación*

Después de realizar las configuraciones generales en el programa se procedió a crear el diagrama del proceso propuesto de tratamiento de gases residuales con alto contenido de SO_2 con reactores biológicos para su simulación. La simulación del proceso se realizó con los datos disponibles proporcionados por una empresa que se dedica a la producción de azul ultramar como son el flujo volumétrico, la temperatura y la composición de los gases de combustión que se desean tratar; y datos obtenidos experimentalmente de un proceso a escala laboratorio ya en marcha [3]. El diagrama del proceso creado se muestra en la Fig. 5, el cual se divide en 5 subprocesos: el lavado de gases, tratamiento de biológico, tratamiento de sólidos, red de intercambiadores de calor y por último un proceso de cogeneración. A continuación, se describirá cada parte del diagrama creado.

1) Lavado de gases: La primera etapa (ver Fig. 5, (1)), que consiste en el proceso de absorción de SO_2 mediante una solución con NaOH se simuló utilizando un bloque RadFrac (ABSORB en la Fig. 5). A este bloque entran tres corrientes: gases de combustión con flujo de 15 m^3/h, 20 m^3/h de agua y NaOH diluido al 50% y cuyo flujo es calculado por Aspen Plus para cumplir la condición de mantener un pH=8 en el lavador. Los gases de combustión presentan una concentración de 6000 ppm y una temperatura de 600 °C, por lo que se debe colocar un enfriador antes del absorbedor para disminuir la temperatura de 600 °C a una menor a 60 °C porque el

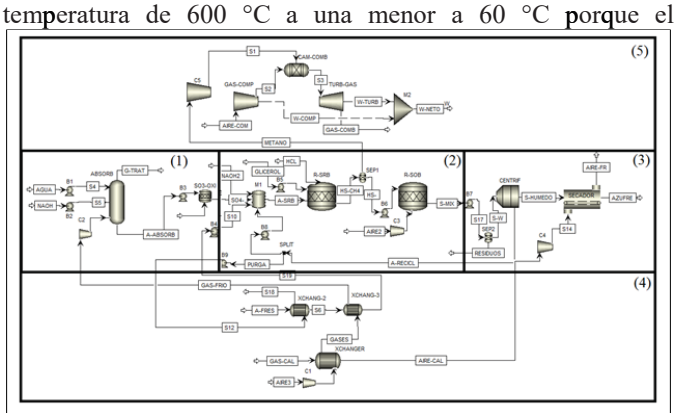


Fig. 5. Proceso de tratamiento de gases residuales con reactores biológicos: (1) lavado de gases; (2) tratamiento biológico de aguas de lavado; (3) tratamiento de sólidos; (4) red de intercambiadores de calor y (5) proceso de cogeneración.

separar el agua y el azufre del resto de componentes, ya que por la gran cantidad de estos el bloque Cfuge (CENTRIF en la Fig. 5) que se utilizó para simular una centrífuga presentaba problemas. A la centrífuga se le especificó que el azufre obtenido tuviera un 30% de humedad en base seca. Para el secado se utilizó un secador de tipo convectivo para simular un absorbedor no debe trabajar a una temperatura mayor. La temperatura de trabajo del absorbedor se estableció en 20 °C y a presión atmosférica. En esta parte del proceso se llevan a cabo las reacciones de equilibrio 2, 3, 12 (ver Tabla 3) y la de disociación del NaOH. El pH en el absorbedor se controla con el flujo de NaOH, el cual se mantiene en 8. Luego se introdujo un reactor estequiométrico (SO_3-OXI en la Fig. 5) donde se oxida el sulfito a sulfato.

2) Tratamiento biológico: En esta etapa (ver Fig. 5, (2)) se colocó un tanque pulmón, simulado por un bloque Mixer (M1 en la Fig. 5), donde se mezcla el efluente rico en sulfatos con agua fresca para reducir la concentración de sulfato, y se agrega otra corriente de NaOH para mantener el pH en 8. Se usó un reactor estequiométrico (bloque RStoic) para simular el reactor UASB (R-SRB en la Fig. 5). Este bloque necesita sólo la reacción o reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor, pero sin la necesidad de introducir las cinéticas de reacción. En este reactor se introdujeron las reacciones encontradas en [3]. Además, se le estableció una temperatura de trabajo de 35 °C a presión atmosférica. Después se colocó un separador (bloque Sep) para separar el metano del efluente líquido producido, esto debido a que el reactor estequiométrico no cuenta con una salida de productos gaseosos, y el reactor UASB que se pretende simular si la tiene. Se utilizó otro reactor estequiométrico para simular el reactor RCTA (R-SOB en la Fig. 5) donde se lleva a cabo la oxidación del sulfuro producido en el reactor R-SRB. De igual forma se le estableció una temperatura de trabajo de 35 °C a presión atmosférica.

Tratamiento de sólidos: Para la tercera etapa (ver Fig. 5, (3)), el tratamiento de sólidos, se puso otro bloque Sep para secador de cinta utilizando un bloque Dryer (SECADOR en la Fig. 5), al cual se le especificó una longitud de 5 metros y un tiempo de residencia de 2 minutos. El gas de secado que se utilizó fue aire caliente a una temperatura de 50 °C, el cual alcanza esa temperatura mediante un calentador.

Al finalizar esta etapa se simuló el proceso para observar su comportamiento. Los resultados se muestran en la sección de resultados.

3) Red de intercambiadores de calor: Para optimizar el proceso se decidió aprovechar la energía calorífica de los gases de combustión antes del lavador de gases para calentar el reactor R-SRB y disminuir la energía necesaria para mantener el reactor a 35 °C. Dicha energía fue calculada con el reactor estequiométrico R-SRB al simular el proceso, la cual es de 11.02 GJ/h. El análisis pinch se realizó con Aspen Energy Analyzer que es un módulo de Aspen que facilita este análisis ya que le ahorra al usuario el tener que hacer los cálculos y gráficas de las curvas de composición, además de que permite diseñar la red de intercambiadores de calor en el diagrama de rejilla de manera práctica. En este módulo se introdujeron las corrientes frías y calientes y sus datos termodinámicos

necesarios (Tabla 4) para diseñar una red de intercambiadores de calor y aprovechar la energía contenida en los gases de combustión.

Tabla 4. Datos utilizados para realizar el análisis pinch en Aspen Energy Analyzer.

Nombre de la corriente	Temperatura de entrada [°C]	Temperatura de salida [°C]	Flujo másico [kg/h]
GAS-CAL	400	20	$1.948x10^4$
AIRE3	20	50	8652
A-FRES	20	35	$1.472x10^5$
PURGA	35	20	$1.325x10^5$

Esta energía se utilizó principalmente para el secado del azufre y para calentar indirectamente la corriente de entrada al reactor R-SRB a través del calentamiento del agua fresca con la que se mezcla el efluente del absorbedor. Esta última corriente se puede calentar además utilizando la purga del sistema ya que estará a una temperatura cercana a la de operación de los reactores. La red de intercambiadores de calor que se diseñó en el diagrama de rejilla e implementó en la simulación con los datos introducidos se muestra en la sección de resultados.

4) Proceso de Cogeneración: Después de la implementación de la red de intercambiadores de calor en el proceso (ver Fig. 5, (5)), se propuso analizar la viabilidad de utilizar el biogás generado en el reactor UASB para alimentar un ciclo Brayton, es decir, la generación de electricidad mediante una turbina de gas para cubrir la demanda eléctrica del proceso. Para esto se introdujeron bombas y compresores en partes del proceso donde son necesarias, por ejemplo, en las corrientes de agua, NaOH y el efluente del lavador, antes de cada reactor y en las corrientes de recirculación, de purga y de agua fresca. Los compresores se colocaron en las corrientes de aire y en la corriente de gases de combustión. De esta manera se obtuvo un valor aproximado del consumo eléctrico del proceso. Luego se diseñó un ciclo de turbina de gas utilizando un compresor, una turbina y un reactor de Gibbs para simular una cámara de combustión. El compresor eleva la presión de una corriente de aire 11 veces la presión atmosférica y luego es introducida a la cámara de combustión junto con la corriente de biogás donde al producirse la combustión se alcanza una temperatura de 1150 °C. Finalmente, los gases de combustión producidos se dejan expandir a la presión atmosférica en una turbina isentrópica.

IV. Resultados

En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la simulación del proceso sobre flujos másicos y volumétricos de los insumos y productos significativos a lo largo del proceso. Los insumos importantes son el hidróxido de sodio necesario para mantener el pH=8, el caudal de aire necesario para el secado del azufre, el caudal de agua fresca necesaria para el proceso y el glicerol necesario para la sulfato reducción en el reactor UASB. Los productos considerados son la cantidad de sulfato en el efluente del lavador, la cantidad de metano y el bisulfuro producido en el reactor UASB y el azufre obtenido al final del proceso. Si dividimos el flujo másico de azufre producido entre el flujo de azufre que se encuentra en forma de sulfato (es decir, un tercio de la masa total de SO4) obtendríamos que la eficiencia general del proceso para la recuperación de azufre es del 91%.

Tabla 5. Resultados de los flujos másicos y volumétricos de los insumos y productos del proceso.

Insumos				Productos			
NAOH [m3/h]	*AIRE3 [m3/h]*	*Agua Fresca [m3/h]*	*Glicerol [m3/h]*	*SO4 [kg/h]*	*Metano [m3/h]*	*HS- [kg/h]*	*Azufre [kg/h]*
0.418	6722.05	698.65	0.1883	383.17	8.65	122.66	117.49

La energía requerida para mantener el reactor UASB a 35 °C que se calculó utilizando el reactor estequiométrico es de 11.02 GJ/h, mientras que la energía disponible en los gases de combustión es de 5.56 GJ/h. Con esa energía se obtendría una temperatura en el reactor UASB de 33.47 °C. Con el análisis Pinch se pretendió aumentar dicha temperatura. El ΔTmin que se calculó con Aspen Energy Analizer fue de 10 °C, la temperatura en el Pinch encontrado fue de 25 °C, 30 °C para las corrientes calientes y de 20 °C para las corrientes frías debido a las temperaturas desplazadas para asegurar el intercambio de calor.

La red de intercambiadores de calor que se diseñó se muestra en la Fig. 6. Arriba de la temperatura del Pinch, para calentar la corriente de aire a la temperatura necesaria se utilizó un intercambiador con la corriente de gases de combustión. Para la corriente de agua fresca se utilizó un intercambiador con la corriente de purga y otro con la corriente de gases de combustión. A pesar de estos intercambios no se alcanza la temperatura deseada en la corriente de agua fresca por lo que es necesario complementarlo con una corriente de servicio caliente. Debajo del Pinch se utilizó una corriente de servicio fría para finalizar el diseño.

La red de intercambiadores se implementó en la simulación de Aspen Plus sin incluir las corrientes de servicio fría (Refrigerante 1) y caliente (Vapor BP) incluidas en el diagrama de rejilla, estos sólo se introdujeron en el diagrama de Aspen Energy Analizer para diseñar la red satisfactoriamente. Con la implementación de la red de intercambiadores de calor se logró obtener una temperatura de 34.8 °C en el reactor R-SRB del proceso, y el bloque RStoic que simula el reactor UASB muestra en los resultados de la simulación que sólo son necesarios 973 MJ/h adicionales para alcanzar los 35 °C, esta es la temperatura óptima de trabajo para el reactor UASB para obtener un mayor rendimiento, lo que equivale a tan sólo el 8% de la energía total que sería necesaria si se suministrara con una corriente externa.

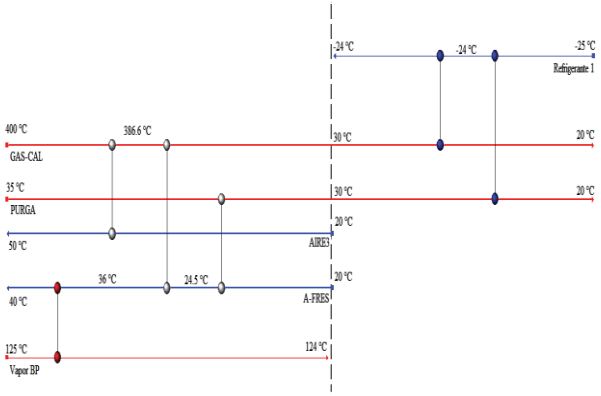


Figura 6. Red de intercambiadores de calor diseñada en un diagrama de rejilla.

A. Resultados del proceso de cogeneración

Los resultados del proceso de cogeneración mostraron que la potencia eléctrica producida en la turbina sería de 57 kW, a la cual se le resta la potencia consumida por el compresor que fue de 29 kW, por lo que la potencia neta sería 28 kW.

Utilizando un bloque de Sensibilidad se tabuló la potencia necesaria para cada bomba y compresor del proceso y se sumaron para comparar el valor total con la potencia neta producida por el ciclo de turbina de gas. Estos valores se pueden observar en la Tabla 6.

Tabla 6. Potencia requerida para cada bomba y compresor del proceso y la potencia total requerida.

Equipo	Potencia (kW)	Equipo	Potencia (kW)	Equipo	Potencia (kW)
B1	0.0592	B6	20.8362	C2	64.7103
B2	0.0012	B7	20.8661	C3	0.6794
B3	0.6022	B8	17.4458	C4	2.6232
B4	4.4452	B9	0.3948	C5	1.0160
B5	0.0018	C1	2.3791	TOTAL	136.0607

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los gases de combustión deben entrar al absorbedor a una temperatura menor a 60 °C debido a que la solubilidad del SO_2 disminuye considerablemente conforme la temperatura aumenta en una solución acuosa de NaOH [7]. Es por esto, que, en lugar de simplemente desechar este calor, sería más provechoso utilizarlo para optimizar el proceso. En la Tabla 6.1 podemos notar que se requiere un caudal considerable de agua para el proceso, la razón de esto es que el reactor R-SRB no debe trabajar con una concentración de sulfato mayor a 0.575 kg/m^3. Este límite de concentración se debe a que en el proceso anaerobio que se lleva a cabo en el reactor R-SRB se reduce el sulfato a sulfuro, altas concentraciones de sulfuro pueden inhibir el proceso anaerobio provocando que este falle. Este valor permite que la concentración de sulfuro se mantenga en un valor adecuado para evitar la inhibición del proceso [8]. Es debido a esto que no se cuenta con suficiente energía calorífica en los gases de combustión para alcanzar fácilmente los 35 °C en el reactor R-SRB, la cual es la temperatura óptima de operación para procesos anaerobios.

Los resultados de la optimización para el proceso con una concentración de 6000 ppm y una temperatura de los gases de combustión de 400 °C nos arrojan que la temperatura alcanzada en la corriente a la entrada del reactor es de 34.8 °C. En el diagrama de rejillas se utilizó una corriente de servicio caliente y una fría, esto con el fin de que el diagrama quedara completo, pero que en la práctica se puede prescindir de ellas porque no es necesario enfriar las corrientes calientes hasta 20 °C ya que mientras los gases de combustión se encuentren a una temperatura menor a 60 °C el lavador puede funcionar correctamente; además la temperatura alcanzada es de 34.8 °C por lo que podría trabajarse a esta temperatura tan próxima a la óptima sin la necesidad de añadir más energía y evitar más gastos por utilizar una corriente de servicio caliente para llegar a los 35 °C en el reactor UASB.

En el proceso de sulfato reducción en el reactor UASB se produce biogás, formado principalmente por metano y algunas impurezas como CO_2 o H_2S. Este puede aprovecharse y utilizarse en diversas aplicaciones [9] como por ejemplo:

La producción de calor y/o vapor en una caldera (la aplicación de valor más bajo)

La producción de electricidad en un proceso de cogeneración con recuperación de calor residual como fuente de energía industrial para calentar agua, producir vapor o refrigeración con una microturbina.

La generación de electricidad mediante el uso directo de metano o la reforma de hidrógeno en celdas de combustible.

Considerando los datos experimentales obtenidos en laboratorio este biogás es prácticamente biometano. Si consideráramos utilizar el biometano generado en el reactor UASB para aumentar la temperatura en el mismo, podemos tomar el poder calorífico inferior (PCI) del metano, 49, 900 kJ/kg, y el flujo másico de metano producido, 6.19 kg/h, y obtendríamos un flujo de energía de 308.88 MJ/h. Esta energía no es suficiente para terminar de suplir la energía faltante de 0.973 Gcal/h para alcanzar la temperatura óptima. En el caso de utilizar el biometano producido para alimentar una turbina de gas, al comparar la potencia producida por el ciclo de turbina de gas y el total requerido por el proceso es evidente que solamente supliría alrededor de una quinta parte de la demanda, por lo que sería poco viable implementar una planta de generación de energía eléctrica basada en un ciclo de turbina de gas debido al aumento en el coste de inversión para la implementación del proceso además del aumento en el espacio requerido para el proceso. La opción más viable sería introducir esta corriente de biometano en el gas natural que se utiliza para alimentar los hornos de los procesos de calcinación. La producción de biogás, compuesto prácticamente por metano, es de 8.651 m3/h. Al mes esto representaría un ahorro de 6228.79 m3 de combustible. Si tomamos en cuenta que el

costo de gas natural tiene un valor de 150 €/Tn (2015) en España y la producción de biometano al mes es de 4,456.8 kg/mes el ahorro sería de 668.52 € aproximadamente. Esta simulación se basó en las condiciones de operación en las que se minimiza la producción de metano, pero es posible modificar estas condiciones (pH, temperatura, concentraciones de sulfato a tratar) en la realidad para obtener una producción de metano mayor y por lo tanto más cantidad de energía que puede ser aprovechada

VI. Conclusiones

La simulación del proceso de tratamiento de gases de combustión para obtener azufre elemental se ha desarrollado exitosamente y, aunque se desarrolló de forma simplificada y en condiciones ideales, se puede utilizar como una herramienta para ayudar a la implementación de este proceso a escala industrial utilizando como referencia los datos obtenidos en la simulación, como lo son los caudales, la temperatura, los compuestos presentes durante el proceso, etc., para el diseño y dimensionamiento de los equipos a utilizar. Además, que facilita la experimentación en escenarios con diferentes condiciones de trabajo o el utilizar equipos diferentes.

Se demostró también que el análisis pinch es una poderosa herramienta para la optimización energética, la cual no es complicada y es rápida de aplicar con la ayuda del módulo Aspen Energy Analyzer. Aplicando este análisis se optimizó el proceso simulado creando una red de intercambiadores de calor que nos permitieron prescindir de corrientes de servicio para enfriamiento o calentamiento. Esto se traduce como un aumento en el costo de inversión, pero se compensaría después de un tiempo con la disminución en los costos de operación, ya que no se gastaría en corrientes de servicio. Aunque el proyecto no incluye un análisis de viabilidad económica la simulación muestra que si se aprovechan los recursos que se disponen en este proceso su viabilidad aumenta y por lo tanto podría ser llevado a la escala industrial

Referencias

[1] P. A. Vesilind, S. M. Morgan, and L. G. Heine, Introduction to Environmental Engineering, 3rd ed. Cengage Learning, 2010.

[2] A. Palomino Infante, “Análisis Pinch y su contribución a la integración de procesos,” Rev. la Soc. Química del Perú, vol. 70, no. 3, pp. 167–174, 2004.

[3] M. Mora, J. Lafuente, J. Fernández, R. March, and D. Gabriel, “Crude glycerol use as carbon source in a sulfate-reducing UASB for sulfur recovery from S-rich effluents,” in 1st International Conference on Bioenergy & Climate Change: Towards a Sustainable Development, 2016.

[4] C. Duque, C. Montes, F. Bustamante, and A. Ortiz, “Simulation of two alternatives for SO2 removal from wet cement kiln exhaust gases,” Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia, vol. 56, pp. 49–57, 2010.

[5] Aspen Technology Inc, “Aspen Plus User Guide.” p. 936, 2000.

[6] R. Peris Serrano, “Biogas Process Simulation using Aspen Plus,” Syddansk Universitet, 2011.

[7] G. Vazquez, G. Antorrena, F. Chenlo, and F. Paleo, “Absorption of SO2 by Aqueous NaOH Solutions in the Presence of a Surfactant,” Chem. Eng. Technol., vol. 11, no. 1, pp. 156–162, 1988.

[8] Z. Jing, Y. Hu, Q. Niu, Y. Liu, Y. Y. Li, and X. C. Wang, “UASB performance and electron competition between methane-producing archaea and sulfate-reducing bacteria in treating sulfate-rich wastewater containing ethanol and acetate,” Bioresour. Technol., vol. 137, pp. 349–357, 2013.

[9] A. Wellinger, J. Murphy, and D. Baxter, Eds., The biogas handbook Sciencie, production and applications. Woodhead Publishing Limited, 2013.

Producción de bioetanol a partir de biomasa vegetal: Gramíneas

P. Pavón Orozco, S. Reyes Valerio, A. C. Ortega Martínez, R. C. Moreno Quirós, S. Núñez Correa*
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana
Coatzacoalcos, Veracruz, México
sarnunez@uv.mx

***Resumen*— El calentamiento global y la disminución de las fuentes de energía fósil, han propiciado la búsqueda de fuentes de energía alternas; algunas de ellas provenientes de biomasa vegetal. En el presente trabajo se estudió el potencial de especies de gramíneas comunes en la región sur del estado de Veracruz en la obtención de bioetanol mediante un un proceso de fermentación alcohólica usando como fuente de carbono los azúcares constituyentes de las gramíneas. Se identificaron tres gramíneas con potencial para la producción de bioetanol, las cuales se clasificaron como *Eragrostis curvula, Pannicum máximum jacq* y *Pennisetum purpureum,* seleccionadas en primera instancia, por la abundancia y disponibilidad todo el año, además de que no tienen uso ganadero. Previo al tratamiento, las muestras fueron secadas con luz solar durante una semana para posteriormente ser cortadas en trozos muy pequeños con el fin de lograr una mayor área de contacto en el pretratamiento en medio ácido. Para metabolizar el complejo lignina-celulosa se usó una mezcla comercial de celulasa y β-glucosidada expresada del hongo Trichoderma reesei. Se evaluó su actividad cuantitativamente con la técnica de ácido 3,5, dinitrosalicílico (DNS). Para la etapa de fermentación alcohólica se empleó inóculo de levadura comercial *Saccharomyses cerevisiae*. La gramínea Pennisetum purpureum presento mayor rendimiento a bioetanol. El método de pretratamiento empleado fue un factor determinante del rendimiento en la producción de bioetanol a partir de las gramíneas, considerando que el contenido de lignina en la pared celular de los vegetales, difiere de una forma significativa de una especia a otra, y la variada composición que se presenta en cada muestra favorece o perjudica el rendimiento neto. Adicionalmente, las condiciones en las que se lleva a cabo la fermentación, temperatura, pH, microorganismos (hongos o levaduras) y enzimas empleadas, fueron determinantes en el redimiendo obtenido en el estudio.**

Keywords*— *Energía alternas; Bioetanol; Eragrostis curvula; Pannicum máximum; Pennisetum purpureum.

I. Introducción

El calentamiento global y la disminución de las fuentes de energía fósil han propiciado la búsqueda de fuentes de energía alternas; algunas de ellas provenientes de la biomasa vegetal. En este sentido, la correcta relación entre la energía y el ambiente es indispensable para el desarrollo sostenible. Contar con recursos naturales limitados (nutrientes en el suelo, agua, minerales, etc.), susceptibles de agotarse y capaces de causar graves problemas al medio, algunos de ellos irreversibles, ha conllevado a tomar decisiones que favorezcan el desarrollo sin comprometer los recursos [1].

Los límites de uso de los recursos naturales sugieren tres reglas básicas en relación con los ritmos del desarrollo sostenible: i) ningún recurso renovable deberá utilizarse más allá de su capacidad de carga; ii) ningún contaminante deberá producirse a un ritmo superior al que pueda ser reciclado, neutralizado o absorbido por el ambiente y iii) ningún recurso no renovable deberá aprovecharse a mayor velocidad de la necesaria para sustituirlo por un recurso renovable utilizado de manera sostenible [2]. Aunado a esto, el impacto mundial del desarrollo de fuentes de energía limpia ha conllevado a la realización de cambios en la legislación y en los marcos normativos en diversos países. En México, se refleja en la creación de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, que tiene por objetivo fomentar el desarrollo de los bioenergéticos con el fin de coadyuvar a la diversificación energética [3].

Es reconocido que el sector transporte es uno de los principales causantes del calentamiento global debido a las emisiones de CO_2 que se generan diariamente. Con el fin de reducir el consumo de petróleo y con ello la disminución de emisiones de CO_2, la investigación en el área energética ha sido centrada en el desarrollo de biocombustibles que pudieran reemplazar, al menos en parte, al petróleo que en la actualidad consumen los vehículos de motor [4]. Uno de los productos que ha recibido mayor atención es el bioetanol, países como Brasil, Estados Unidos y Suecia, entre otros, actualmente usan mezclas gasolina- etanol las cuales han sido implementadas con éxito [5].

A. Aplicaciones y usos del etanol

El alcohol etílico o etanol es un líquido incoloro e inflamable, volátil, con un punto de ebullición de 78.3 °C, presenta un olor característico y sabor picante. Al mezclarse con agua en cualquier proporción da una mezcla azeotrópica. Sus vapores son más densos que el aire [6].

Adicional a su uso como biocombustible, a nivel mundial el etanol tiene diversos usos, industrialmente es usado en la obtención de acetaldehído, vinagre, butadieno, cloruro de etilo y nitrocelulosa. Es altamente utilizado como disolvente en síntesis de fármacos, plásticos, lacas, perfumes, cosméticos, etc. En mezclas anticongelantes, antiséptico en cirugía, como materia prima en síntesis y en la preservación de especímenes fisiológicos y patológicos.

B. Producción de etanol

Químicamente se obtiene al tratar etileno con ácido sulfúrico concentrado y posterior hidrólisis. Algunas alternativas de síntesis son: hidratación directa de etileno en presencia de ácido fosfórico a temperaturas y presiones altas por el método Fischer-Tropsch, el cual consiste en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono, también a temperaturas y presiones altas.

De manera biológica, se obtiene a través de fermentación alcohólica, realizada por levaduras a partir de azúcares presentes en las frutas, caña de azúcar, maíz, cebada, sorgo, papas, gramíneas, papel y arroz, entre otros, generando las variadas bebidas alcohólicas que existen en el mundo. Después de la fermentación se lleva a cabo una destilación para obtener un producto con una mayor concentración de alcohol, 95.6 % (V/V) de etanol y 4.4 % agua.

Las tecnologías usadas para la producción de bioetanol se clasifican con base a la materia prima utilizada. Los materiales ricos en azúcares simples como caña y sorgo dulce y los abundantes en almidón como papa, camote y cereales, usan una tecnología madura o de "primera generación", basada en el uso de agua, enzimas y microorganismos fermentadores. El etanol de "segunda generación" se obtiene usando la tecnología principal (uso de agua, enzimas, microorganismos), pero a diferencia del etanol de primera generación utilizan como sustratos residuos agrícolas, gramíneas y en general materiales fibrosos que están compuestos principalmente por polímeros de lignina-celulosa y hemicelulosa a partir de los cuales se obtienen los azúcares simples [7]. La mayoría de los procesos bioquímicos y químicos para obtener algunos de estos combustibles se encuentran actualmente en desarrollo, analizando formas para su obtención a un menor costo, sin afectar el rendimiento energético.

La obtención del bioetanol a partir de jugos azucarados (biológica) se lleva a cabo de la siguiente manera: a) una vez que se tiene el mosto azucarado, las levaduras, en condiciones anaerobias, transforman la glucosa en etanol. Por cada 100 g de glucosa se producen 51.1 g de etanol y 48.9 g de CO_2 (rendimiento teórico). b) el vino resultante de la fermentación contiene además de agua y etanol, varios compuestos orgánicos y los restos de las células de las levaduras que al alcanzar el límite de su tolerancia al etanol, mueren. c) la separación del etanol se realiza normalmente por destilación en dos fases. La primera, mediante arrastre con vapor de agua, se obtiene etanol hidratado con un 4-5 % de agua. La segunda fase consiste en retirar el agua del etanol mediante un disolvente intermediario o empleando tamices moleculares en lechos de zeolitas para obtener el etanol anhidro con una pureza superior al 99.8% (V/V) en volume [8].

Las materias primas actualmente utilizadas de forma industrial para producir biocombustibles, han sido la caña de azúcar y el maíz (productos de primera generación), siendo Brasil el mayor productor de bioetanol a nivel mundial a partir de la caña de azúcar y Estados Unidos el que emplea el maíz. La materia prima de segunda generación se presenta como una alternativa ante la controversia que existe sobre los productos de primera generación, de emplearse como alimento o combustible. Se puede emplear la biomasa lignocelulósica como materia prima, de la que por medio de hidrólisis de la celulosa contenida en el material, se obtiene glucosa fermentable [9].

Las fuentes celulósicas como los desechos de la industria maderera, residuos de cosechas (bagazos), hierbas, desechos de papel, pasto, aserrín y desechos de animales podrían sustituir en mayor medida el uso de la caña de azúcar y el maíz dando paso a la producción de etanol de 2ª generación.

En la Fig. 1 se observa de manera resumida, el proceso completo de obtención del alcohol de manera biológica, a partir de las principales materias primas que se utilizan para su producción.

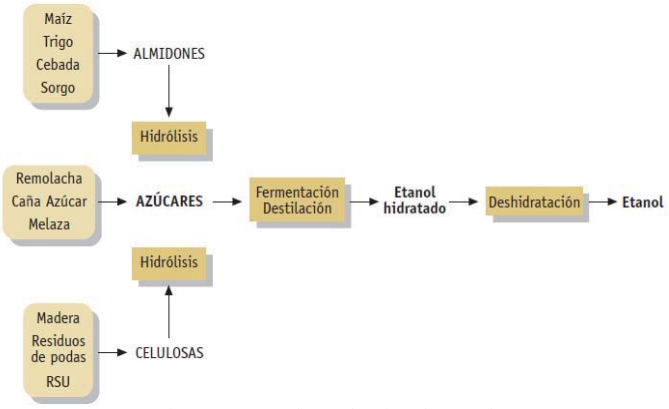


Fig. 1. Proceso de producción de etanol.

La biomasa lignocelulósica está compuesta por tres componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina) junto con otros componentes que se encuentran en menor proporción que no forman parte de la pared celular [10]. La celulosa y hemicelulosa son polisacáridos de alto peso molecular que representan entre el 60- 80% del total del peso de los materiales lignocelulósicos. La lignina es un polímero no polisacárido tridimensional de unidades fenilpropano y representa entre el 25- 30% del total. Así, para realizar la conversión de los residuos lignocelulósicos a bioetanol el sustrato debe ser tratado física y químicamente, con el fin de obtener la celulosa accesible a la degradación enzimática llevada a cabo por un complejo enzimático de celulasas, para realizar la fermentación se utilizan *Saccharomyces cerevisiae* para obtener bioetanol anhidro.

En el presente trabajo se estudió el potencial de tres especies de gramíneas comunes en la región sur del estado de Veracruz en la obtención de bioetanol mediante un bioproceso. La vegetación de la región de Coatzacoalcos comprende 14 comunidades vegetales, asociaciones secundarias de plantas llamadas acahuales y pastizales. Estas comunidades vegetales primarias y secundarias están agrupadas dentro de la categoría de humedales, lo que indica que en alguna época del año están sometidas a inundaciones parciales o totales [11]. Entre los pastos más comunes de esta zona están las especies *Panicum máximum* y *Paspalum conjugatum* y *Jimbal* de la especie Olmeca recta [12].

II. Desarrollo Experimental

A. Materia prima

Se emplearon tres gramíneas locales seleccionadas por la abundancia y disponibilidad todo el año, además de que no tienen uso ganadero. Se clasificaron dentro de las especies: *Eragrostis curvula* o *Schrader Ness, Panicum máximum jacq* o *Urochloa máxima y Pennisetum purpureum o Schumacher* [10]. Previo al tratamiento, las muestras fueron secadas con luz solar durante una semana para posteriormente ser cortadas en trozos pequeños (1-2 mm) [14].

B. Pretratamiento de biomasa en medio ácido

Con el fin de liberar la celulosa para la etapa siguiente las muestras se introdujeron en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 2% (v/v) a 90°C durante 20 minutos. La relación de biomasa utilizada en gramos por mL de solución fue 4:10. Transcurrido el tiempo las muestras fueron enjuagadas con agua destilada. El pH de las muestras fue neutralizado con carbonato de calcio ($CaCO_3$) y fueron secadas para evitar el crecimiento de hongos por la presencia de humedad.

C. Hidrólisis enzimática

Se usó una mezcla enzimática de celulasa y β-glucosidasa (SIGMA) en buffer 50 mM Acetato de Sodio pH 5. Se añadieron 2.15 mL de una mezcla de celulasa (50.6 FPU) y *βglucosidasa/Trichoderma reesei* (T. reesei) en cada matraz. Las muestras se incubaron con agitación a 50 °C por 72 horas.

$$\textit{Complejo enzimático} + \textit{sustrato} \rightarrow n\text{-}C_6H1_2O_6 \quad (1)$$

Previo a colocar la enzima, fue tomada una muestra de cada matraz y posteriormente cada 24 horas, las alícuotas se almacenaron en refrigeración.

D. Determinación de azúcares reductores liberados

Se utilizó el método colorimétrico para cuantificar los azúcares reductores liberados en la hidrólisis enzimática, empleando ácido dinitrosalicílico (DNS) [15]. El procedimiento se basa en una reacción redox que ocurre entre el DNS y los azúcares reductores presentes en la muestra.

$$C_7H_4N_2O_7 + D\text{-}C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_7H_6N_2O_5 + C_6H_{12}O_7 \quad (2)$$

Se generó una curva de calibración de 0.4 mg/mL a 10 mg/mL de glucosa, en buffer de acetatos 0.05 M pH 5. Para lo anterior se agregaron 100 µL de la solución de glucosa en concentraciones establecidas y se añadieron 300 µL de buffer de acetatos. Contenidas las soluciones en tubos de ensayo, se incubaron a 50°C durante cinco minutos y se añadieron 600 µL de DNS. Posteriormente se incubaron a ebullición por cinco minutos y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Utilizando la Ley de espectrofotometría de Lambert y Beer se realizó una correlación de absorbancia de las muestras que determinaba la concentración del analito. Con estos datos y con la regresión lineal se determinó la concentración en cada muestra (Fig. 2). La cuantificación en las muestras se realizó por duplicado en forma similar a la curva de calibración, atendiendo a los siguientes cambios: se añadieron a cada tubo 400 µL de la respectiva muestra. El blanco se ajustó con 400 µL de agua destilada y 600 µL de DNS.

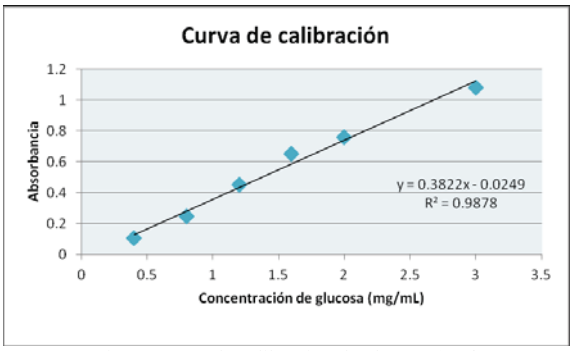


Fig. 2. Curva de calibración de glucosa (mg/mL).

D. Fermentación

Previo a la fermentación se realizó la activación de la levadura comercial *Saccharomyses cerevisiae*. Se prepararon 50 mL de medio YPD diluyendo extracto de levadura 1% (p/V), peptona 2% (p/V) y glucosa 2% (p/V) en agua destilada. El medio se inoculó con 0.1 g de levadura *S. cerevisiae* y se incubo por 24 horas a 30 °C y 150 rpm. Finalmente se preparó medio YPD sustituyendo el agua destilada y la glucosa por el hidrolizado. Al hidrolizado se le agregaron 2% (p/V) de peptona y 10 mL de solución con el inoculo de levadura y se incubó por 72 h a 30 °C y 150 rpm.

E. Determinación de etanol en soluciones acuosas

Para la determinación del bioetanol producido durante la fermentación de los azúcares contenidos en el hidrolizado se utilizó el método de dicromato de potasio que utiliza la valoración redox para encontrar la cantidad de etanol en una solución acuosa [13]. El etanol es oxidado a ácido etanoico por la reacción en exceso de dicromato de potasio en un medio ácido, ecuación (3):

$$2Cr_2^{2-} + 16H^+ + 3C_2H_5OH \rightarrow 4Cr_3^+ + 11H_2O + 3CH_3COOH \quad (3)$$

Fueron preparadas 4 soluciones: a) solución ácida de K_2Cr_2O y 0.01 mol/L en 5.0 mol/L de H_2SO_4, b) solución indicadora de $C_6H_{10}O_5$ al 1% (p/v), c) solución de $Na_2S_2O_3$ 0.03 mol/L, d) solución de KI 1.2 mol/L. Posteriormente, se colocaron 10 mL de la solución de $K_2Cr_2O_7$ en matraces Erlenmeyer de 250 mL y se añadió un mililitro de cada muestra en viales de vidrio. Los matraces se incubaron 24 h a 30°C. Transcurrido el tiempo se agregaron 100 mL de agua destilada y 1 mL de KI. Los blancos se prepararon de forma similar. La titulación se realizó con $Na_2S_2O_3$. Al virar el color de marrón a amarillo paja, se le agregó un mililitro de solución de $C_6H_{10}O_5$ y se siguió titulando hasta que la solución se volvió incolora.

F. Determinación de Tiosulfato gastado

La relación entre los moles de $Na_2S_2O_3$ y los moles de C_2H_5OH se determinó a partir de la ecuación 3. Los cálculos se realizaron utilizando el residuo de $Na_2S_2O_3$ usado en el blanco y la muestra. Este volumen sirvió para determinar la concentración de alcohol presente en la muestra calculando el número de moles en este volumen [15].

$$V_f = v_1 - v_2 \quad (4)$$

Donde
V_f: volumen final de $Na_2S_2O_3$ usado
v_1: volumen de $Na_2S_2O_3$ usado en la valoración del blanco
v_2: volumen de $Na_2S_2O_3$ usado en la muestra

– 1 mol de $S_2O_3^{2-}$ equivale a 6 mol de $Cr_2O_7^{2-}$
– 2 mol de $Cr_2O_7^{2-}$ equivalen a 3 mL de C_2H_5OH
– 1 mol de $S_2O_3^{2-}$ equivale a 0.25 mol de C_2H_5OH

III. Resultados

Las muestras de gramíneas se recolectaron en el campus Coatzacoalcos de la Universidad Veracruzana. Una vez secas las gramíneas se clasificaron mediante una revisión bibliográfica de las especies más comunes de la región considerando su apariencia y forma [13] dentro de las especies: *Eragrostis curvula o Schrader Ness* (M1), *Panicum máximum jacq* o *Urochloa* máxima (M2) y *Pennisetum purpureum o Schumacher* (M3).

Durante el pretratamiento de las muestras se observó una reducción en el volumen de las muestras en peso seco de aproximadamente 40% después del tratamiento ácido; otros trabajos reportan reducciones de alrededor del 20% en peso seco [17].

El objetivo de emplear una hidrólisis enzimática fue obtener monómeros de glucosa susceptibles de ser fermentados por lo cual se empleó una mezcla comercial de celulasas y β-glucosidasa/Trichoderma reesei (T. reesei) [18]. La determinación de azúcares liberados durante la hidrólisis se realizó mediante el método de DNS [15].

En la Fig. 3, se observa los azúcares de la muestra de la gramínea *Eragrostis curvula*. La concentración de azúcar incrementó conforme aumenta el tiempo de incubación en las 72 h alcanzando hasta 9.43 $mg \cdot ml^{-1}$ de azúcares liberados. Se observa una mayor concentración de azúcares en el último punto (91.15 h) debido a que el tiempo de incubación fue superior. Los valores de este gráfico se consideran como concentraciones mayores, ya que estos valores sobresalen del valor de coeficiente de correlación que se obtuvo con la curva patrón. La velocidad de reacción (V_r) entre los puntos 47.7 y 91.15 fue de 0.1453 $mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$.

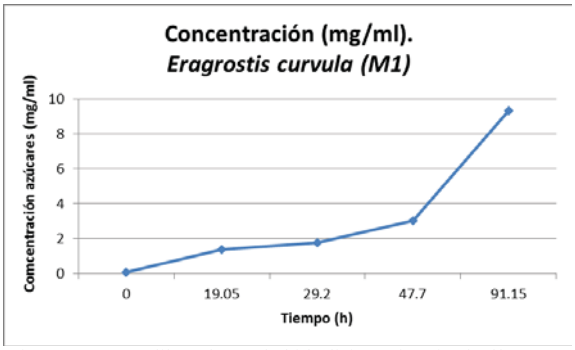


Fig. 3. Azúcares liberados en la hidrólisis enzimática buffer acetato 50mM, pH 5. Eragrostis curvula (M1).

Las concentraciones de azúcares liberados en *Panicum máximum* jacq más notables se registraron después de 47.7 h, Fig. 4. Después de 91.15 h se obtiene una concentración de azúcares mayor a los 13.15 $mg \cdot ml^{-1}$. En el gráfico se observan dos fases, la fase de adaptación en las primeras horas y la fase de hidrólisis máxima después de las 29.2 h, lo que explica la baja liberación de azúcares durante las primeras horas de incubación debido a la recalcitrancia del sustrato.

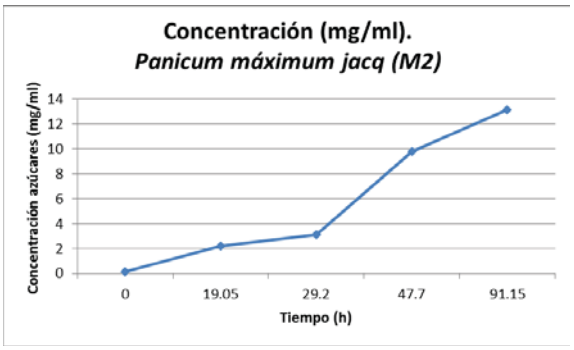


Fig. 4. Azúcares liberados en la hidrólisis enzimática buffer acetato 50mM, pH 5. Panicum máximum jacq. (M2).

La velocidad de reacción entre los puntos 29.2 y 47.7 fue de 0.3619 ($mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$), superior a la V_r 0.0773 ($mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$) de los puntos 18.5 y 43.45. La diferencia en la velocidad de reacción se relaciona con la cantidad de sustrato y la capacidad del enzima para formar los complejos enzima-sustrato.

En la Fig. 5 se observan las concentraciones de azúcares de *Pennisetum purpureum*. La cantidad máxima de azúcares se registró después de las 47 h con 13.15 $mg \cdot mL^{-1}$. Comparando las cuatro muestras, esta es la que mayor cantidad de azúcares liberó. La velocidad de reacción entre los puntos 29.2 y 47.7 de Pennisetum fue de 0.4835 ($mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$). Realizando una comparación de las velocidades de reacción en los mismos puntos para las muestras de *Eragrostis* (0.1453 mg/ml·h), *Panicum* (0.362 $mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$) y P*ennisetum* (0.483 $mg \cdot mL^{-1} \cdot h^{-1}$) se observa que en esta ultima la liberación de azúcares fue mayor, lo que sugiere que en la muestra las enzimas tuvieron mejor accesibilidad al sustrato realizando una mayor conversión de celulosa por unidad de tiempo [19].

Esta accesibilidad puede deberse a la disposición de estructuras lignocelulósicas en Pennisetum ya que ambos fueron pre tratados por la misma metodología.

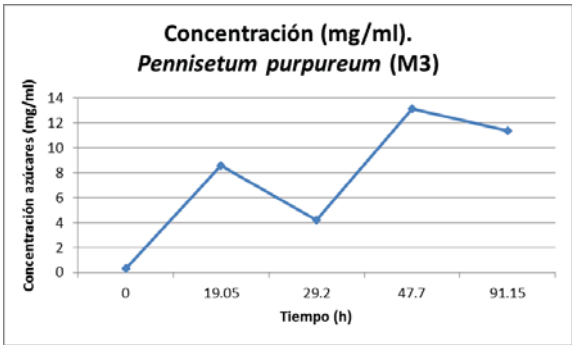


Fig. 5 Azúcares liberados en la hidrólisis enzimática buffer acetato 5mM, pH 5. Pennisetum purpurem (M3).

En la etapa de hidrólisis enzimática se generaron dos residuos, el residuo sólido insoluble y el residuo líquido o hidrolizado que contenía los azúcares libres e inhibidores. El residuo sólido (40 g promedio de las tres gramíneas empleadas) se neutralizo y se desechó como materia orgánica.

A. *Fermentación y crecimiento de la levadura*

Se utilizó una levadura comercial del genero *Saccharomyces cerevisiae*, Fig. 6. Para realizar la fermentación de los azúcares se sembró e inoculó la levadura en la incubadora a 30°C durante 24 h a 150 rpm. El crecimiento de la levadura se relaciona con la disminución de la cantidad de azúcares contenidos en la muestra, esto se observó a través del tiempo que fueron creciendo las levaduras y posterior a su maduración o fase decaimiento en la cual la biomasa sedimenta en el fondo del matraz [19].



Fig. 6. Fermentación alcohólica de las muestras, incubadas a 40 °C / 72 h con *S. cerevisiae*.

B. *Cantidad de bioetanol producido*

En la valoración del método las muestras fueron suspendidas en matraces que contenían solución de $K_2Cr_2O_7$ y cerradas herméticamente, se incubaron una noche (Fig. 7). Las cantidades de $K_2Cr_2O_7$ sin reaccionar fueron determinadas añadiendo solución de KI que también es oxidada el $K_2Cr_2O_7$ formando I_2, ecuación 4 [16].

$$Cr_2O7_2^{-} + 14\ H^+ + 6\ I^- \rightarrow 2\ Cr_3^+ + 3\ I_2 + 7\ H_2O \qquad (4)$$

El I_2 formado se tituló con solución estándar de $Na_2S_2O_3$, los resultados de la titulación se emplearon para calcular el contenido de bioetanol en la solución original, ecuación 5.

$$2S_2O_3^{2} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^- \qquad (5)$$

La cuantificación de etanol se determinó sustrayendo el volumen total de tiosulfato gastado en la valoración de la muestra del volumen total de tiosulfato empleado en la valoración del blanco.



a) b)

Fig. 7. Determinación de etanol en solución acuosa. *a)* preparación de muestras. *b)* valoración final de la muestra con $Na_2S_2O_3$.

De la ecuación 4 se tiene la relación de 1 mol de $S_2O_3^{2-}$ equivale a 0.25 moles de C_2H_5OH, a partir de la cual se realizó el cálculo, Ec. 6 [16].

$$2\ Cr_2O7^{-2} + 16\ H^+ + 3C_2H_5OH \rightarrow 4Cr^{+3} + 11H_2O + 3CH_3COOH \qquad (6)$$

En los resultados de la Tabla 1, se puede observar que *Pennisetum* (M3) fue la gramínea que mayor cantidad de etanol produjo con un 0.0940% (v/v) de etanol, de *Panicum* (M2) se obtuvieron 0.0039% (v/v) y de la gramínea *Eragrostis curvula* (M1) no se logró cuantificar etanol.

Tabla 1. Moles de tiosulfato y etanol de acuerdo a la relación estequiométrica.

Etanol	M1	M2	M3
Masa, mg	0	0.310	0.741
Volumen, µL	0	0.393	0.940

Se ha observado que los procesos sacarificación y fermentación simultánea (SSF) son los de mayor producción de etanol, en ellos se ha alcanzado una conversión de bioetanol a partir del hidrolizado de la paja de trigo cerca de los 40 g/L, con un rendimiento basado en concentraciones de hexosas y pentosas en el hidrolizado del 70%. Además de ser considerado uno de los procesos en los que se obtiene mejor rendimiento en la conversión glucosaetanol, se reducen los costos del proceso al emplearse uno solo reactor para la hidrólisis y la fermentación [20].

Sin embargo, es necesario contar con cepas que transformen hexosas y pentosas con el fin de hacer más eficientes los procesos y disminuir los costos de producción. En el presente trabajo se empleó una mezcla de celulasas y Trichoderma reesei para metabolizar las celulosa, hemicelulosa y lignina en la etapa de hidrolisis, en la fermentación se emplearon levaduras del genero *Saccharomyces cerevisiae* para metabolizar los azúcares de 6 carbonos.

A pesar de las ventajas y mejores rendimientos en la producción de bioetanol que han encontrado algunos autores utilizando SSF con un pretratamiento alcalino. López Cabrera (2012) obtuvo un rendimiento de 1156 ppm (1.1547g) de etanol utilizando como sustrato olote de maíz, comparado con 0.0074g de etanol obtenidos en este estudio utilizando un pretratamiento ácido [21]. Si bien, los resultados obtenidos por López son superiores a los de este estudio, resulta interesante conocer la composición del olote de maíz en comparación con las gramíneas empleadas en este estudio, el olote de maíz contiene 36% de celulosa, 23% de hemicelulosa y el 17 % de lignina por su parte las gramíneas contienden el 40% ce celulosa, 35% hemicelulosa y 25% lignina, además la disponibilidad del olote de maíz es menor que las gramíneas ya que estas se encuentras disponibles en la región de Veracruz sin un uso específico.

C. Rendimiento teórico de bioetanol

Con respecto a los azúcares cuantificados en la hidrólisis enzimática el rendimiento teórico del etanol es de 0.41 g de etanol por gramo de glucosa asimilada por la levadura, considerando que un porcentaje de estos azúcares son utilizados por el microorganismo durante la etapa de crecimiento [22], Tabla 2.

Tabla 2. Rendimiento teórico de etanol.

	M1	M2	M3
Glucosa, g	0.00934	0.01314	0.01136
Etanol, g	0.00476	0.00670	0.00579

En la ecuación 7 se aprecia de manera general los productos de la conversión de hexosa a etanol, la ecuación 8 representa la fermentación alcohólica. De acuerdo a esto se determinó el rendimiento teórico de las muestras empleadas en este estudio.

$$C_6H_{12}O_6 + 2\ Pi + 2\ ADP \rightarrow 2CH_3\text{-}CH_2OH + 2CO_2 + 2ATP + 25.5\ kcal \quad (7)$$

$$C_6H_{12}O_6 + S.\ cerevisiae \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 \quad (8)$$

Comparando los resultados de las Tablas 1 y 2 se puede observar que el rendimiento real de etanol es 33.32% menor al teórico. Para la muestra de *Eragrostis curvula* (M1) se estimó un rendimiento teórico de 0.0048g de etanol, pero experimentalmente se cuantificaron cantidades mínimas que se descartaron. Por otro lado, en la muestra de *Pennisetum purpureum* (M3) se obtuvo la mayor cantidad de etanol, con un total de 0.0007g. La conversión real lograda en este estudio de la muestra con mejor rendimiento fue del 12.8% respecto al valor de conversión teórica.

La concentración de azúcares liberados en la hidrólisis difiere en cada muestra con el etanol obtenido, ya que después de la hidrólisis se esperaba que la muestra de *Panicum máximum* jacq obtuviera la mayor cantidad de etanol dado que se observó mayor liberación de azúcares monosacáridos; Sin embargo, se obtuvo mejor rendimiento de la muestra de *Pennisetum purpureum.* Lo anterior puede deberse principalmente a que, en la liberación de azúcares, se cuantificaron todos los azúcares reducidos no necesariamente fermentables. Esto conllevaría a indicar que la posible cuantificación de azúcares de *Pannicum máximum* jacq, podría deberse a azúcares no fermentables. El bajo rendimiento en la producción de bioetanol a partir de las gramíneas, se ha comprobado que se debe a la selección del método de pretratamiento empleado y el contenido de lignina en la pared celular de los vegetales, que difiere en gran media de una especia a otra, la variada composición que se presenta en cada muestra favorece o perjudica el rendimiento neto. Las condiciones en las que se lleva a cabo la fermentación, temperatura, pH, microorganismos empleados (hongos o levaduras), enzimas empleadas, tiempos de retención, son factores que están involucrados directamente en el bajo redimiendo obtenido en el estudio. Considerando estas variables el rendimiento en la producción de bioetanol se ve afectado aproximadamente entre un 70-90% del pretratamiento empleado [23].

IV. Conclusiones

Para obtener etanol se identificaron 3 gramíneas potenciales para conversión a bioetanol, las cuales se clasificaron como *Eragrostis curvula o Schrader Ness, Panicum máximum jacq o Urochloa máxima y Pennisetum purpureum o Schumacher*.

De estas gramíneas, se obtuvo la conversión de azúcares provenientes de hidrolizados enzimáticos. La mayor concentración de azúcar en el hidrolizado se obtuvo en *Pennisetum purpureum* con 13.1473 mg/mL, indicando esta gramínea con potencial para optimización del proceso para la obtención de etanol ya que también fue la que mayor porcentaje de etanol generó con un 0.0940% (v/v).

El bajo rendimiento en la conversión de etanol para las muestras empleadas en el estudio varia de una especie a otra por la composición que posiblemente presenta cada gramínea, esto se pudo constatar ya que durante la hidrólisis se obtuvo una cantidad de azúcares considerables para lograr un volumen mayor de etanol al obtenido. Sin embargo, al cuantificar el producto se determinaron bajas cantidades de etanol en las muestras.

REFERENCIAS

[1] Brundtland Gro, H.. Informe Brundtland. 1987. Nairobi: n.d.

[2] ONU. (04 de Agosto de 1987). Centro de Información de las Naciones Unidas. Obtenido de Medio Ambiente y desarrollo sostenible: http://www.cinu.mx/temas/medio-ambiente/medioambiente-y-desarrollo-so/

[3] SENER. (01 de Febrero de 2008). Secretaria de Energía. Recuperado el 15 de Diciembre de 2012, de Energías Renovables: http://www.renovables.gob.mx/

[4] Becerra Pérez, L. A. La Industria del Etanol en México. México, Distrito Federal, 2008, México.

[5] Abril R., D., & Abril J., A. V Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel 2008. Etanol Lignocelulósico. ¿Aditivo o sutituto para la gasolina? Guadalajara, Jalisco, México.

[6] EcuRed. (15 de Junio de 2008). *EcuRed. Conocimiento con todos y para todos*. Obtenido de Etanol: http://www.ecured.cu/index.php/Etanol.

[7] Barroso Casillas, M. Pretratamiento de biomasa celulólitica para la obtención de etanol en el marco de una Biorrefineria. 2010, Madrid, España.

[8] Fernádez, J., Lucas, H., & Ballesteros, M. (n.d). *Biocarburantes.* España: Haya Comunicación.

[9] García Camús, J. M., & García Laborda, J. Á. *Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol. 2006,* Madrid: Elecé Industria Gráfica.

[10] Tomás P., M. E. Bioetanol de paja de trigo: Estrategias de integración de las etapas del proceso. 2010, Madrid, España.

[11] Coria Castañeda, C. Avifauna del Pantano Santa Alejandrina, Minatitlán, Veracruz. Xalapa, Veracruz, México: Tesis de Licenciatura, 2006.

[12] Cram Heydrich, S., Sommer Cervantes, I., Oropeza Orozco, O., & Mendoza Cantú, A. Atlas Regional de Impactos derivados de las Actividades Petroleras en Coatzacoalcos. 2010. México: Raúl Marcó del Pont Lalli.

[13] Martínez, M. Catálogo de nombres vulgares y científicos de plantas mexicanas. México: Fondo de Cultura Económica. 1979.

[14] Millet, M., Baker, A., & Scatter, L. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification. Biotech Bioeng Symp, 1976, 125-153.

[15] Bello Gil, D., Carrera Bocourt, E., & Díaz Maqueira, Y. Determinación de azúcares reductores totales en jugos mezclados de caña de azúcar utilizando el método del Red. Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal, 2006, 45-50.

[16] Hinojosa, T. Determination of ethanol concentration in aqueous solutions. Obtenido de Outreach: www.outreach.canterbury.ac.nz 2005.

[17] Prinsen, P. Composición química de diveros materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Sevilla. 2010.

[18] Lee, S., Ryu, D., & Mandels, M. Effect of Physicochemical Properties of cellulose on Adsorption and Rate of Hydrolysis. En Biotechnology Bioengineering, 1982, pp. 2137-2153.

[19] Sánchez Miguel, A. Fermentacion de Malta empleando un sistema semicontinuo en el proceso de elaboración de cerveza. Huajuapan de León, Oaxaca, 2011, México.

[20] Olofsson, K., Bertilsson, M., & Lidén, G. A short review on SSF- an interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. Biotechnology for Biofuels, 2008.

[21] López Cabrera, K. Fabricación de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos a nivel laboratorio. Coatzacoalcos: Tesis para obtener el grado de Licenciatura. 2012.

[22] Rolz Asturias, C. E. Retos tecnoógicos en la producción de etanol carburante. Universidad del Valle de Guatemala, 2008, 22-23.

[23] Machado M., C. M. Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe. Brasil. 2010.

Reducción de la huella de carbono de una empresa de fabricación de abrasivos revestidos

I. Textle Xoampil, R. Sánchez Pérez
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
itextle@gmail.com
rsanper_2472@yahoo.com.mx

***Resumen*— En el presente trabajo se determinó la huella de carbono (HC) de una empresa dedicada a fabricar abrasivos revestidos considerando las directrices que emite el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en ingles). El valor de la huella de carbono estimado y su propuesta de reducción fue orientado solo al uso energético; no se tomaron en cuenta las emisiones fugitivas del proceso productivo ni las emisiones derivadas de residuos orgánicos, por lo que con la aplicación de las acciones de eficiencia energética mencionadas en este estudio podrán mejorar el desempeño energético dentro de la empresa caso de estudio.**

La propuesta de la reducción de la huella de carbono se hizo a través de la aplicación de acciones de eficiencia energética; en este este estudio se proyectó que al implementar estas acciones específicas se podría tener una reducción en la generación de Gases de Efecto Invernadero de 91.7 Ton CO2 eq, una disminución del consumo de energía eléctrica de 201 990 kWh/año y beneficios económicos anuales de 354,546 pesos.

Keywords*— *Abrasivos, contaminación, energía, gases, industria.

I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se enfoca a la elaboración de una propuesta de reducción de la huella de carbono (HC) de una empresa fabricante de abrasivos revestidos, mediante una estrategia de optimización del desempeño energético en los sistemas consumidores de energía.

En el estudio realizado no se tomaron en cuenta las emisiones fugitivas, ni la emisión de gases por residuos orgánicos y por ende la reducción de la HC impactará directamente en el comportamiento del consumo energético.

Para la empresa caso de estudio es muy importante ofrecer productos amigables con el medio ambiente, por lo que es relevante conocer la cantidad de emisiones de CO_2 conocidas como Gases de Efecto Invernadero (GEI) que se generan por la fabricación de sus productos y con ello crear estrategias para su reducción.

La huella de carbono es una manera de describir el impacto que una organización tiene sobre el clima y el medio ambiente. Este impacto se determina por la cantidad y el tipo de GEI que una organización emite a la atmósfera [1].

La huella de carbono se define como una medida de la cantidad de total de dióxido de carbono (CO2) causada directa o indirectamente por una actividad o emitida durante el ciclo de vida de un producto [2].

Se necesita una nueva revolución industrial para lograr la seguridad energética y reducir las emisiones de GEI con la eficiencia energética y la producción de energía de baja emisión. En la actualidad, a escala mundial, hay un desajuste entre el énfasis del crecimiento económico y la necesidad de reducir las emisiones consiguiendo un uso sostenible de los recursos [3].

La industria contribuye directa e indirectamente (a través de la electricidad consumida) con aproximadamente el 37% de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial, de los cuales más del 80% es de uso energético, a pesar de ello, la industria ha mejorado continuamente su eficiencia energética en las últimas décadas. En un futuro próximo, la eficiencia energética será potencialmente uno de los medios más importantes y rentables para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero de la industria [4].

El cambio climático en México ha traído como consecuencia altos costos económicos y sociales; uno de los factores es debido a los fenómenos meteorológicos en el país durante 2001 y 2013 a donde resultaron afectados 2.5 millones de personas y los costos económicos fueron de 338.35 miles de millones de pesos aproximadamente [5].

Derivado de lo anterior, México ha emprendido algunas estrategias para enfrentar este problema en los diferentes sectores, además de establecer la Ley General de Cambio Climático (LGCC), con la finalidad de poder reducir las emisiones de CO2 equivalente en un 22% hacia el año 2030, lo que significa una disminución de 210 megatoneladas (Mt) [6].

Es importante señalar que actualmente en México se pretende crear una normalización para la elaboración del cálculo de la Huella de Carbono. En este sentido existen dos Normas Mexicanas (NMX-SAA-14064-IMNC-2007, PROY NMX-SSA-14069-IMNC-2016), que tienen como objetivo establecer los requisitos para la cuantificación e informe de las emisiones de gases de efecto invernadero.

A través de la LGCC se creó el Registro Nacional de Emisiones (RENE), el cual establece que las instalaciones que

excedan las 25 000 Ton CO2 eq, deberán reportar en su Cédula de Operación Anual sus emisiones directas e indirectas de GEI [7].

Para el cálculo de la huella de carbono se utilizó la metodología que el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) emite en su guía de inventarios, cuya finalidad es estimar las emisiones procedentes de las fuentes de contaminación fijas y móviles, además de las categorías en las cuales deben declararse estas emisiones [8].

La fabricación de abrasivos revestidos se encuentra dividida en tres fases, las cuales son:

- Dorsos
- Recubierto
- Acabados

Dentro de las fases de producción se encuentran diversos procesos, los cuales también dependen de servicios auxiliares como aire comprimido y sistemas de generación de vapor, los cuales son consumidores de energía notables y por lo tanto susceptibles es muy buena opción bajar su consumo energético.

La propuesta de reducción de la huella de carbono se llevó a cabo a través de la aplicación de acciones de eficiencia energética. En este sentido se llevó a cabo, durante un periodo anual (mayo 2016- abril 2016), un levantamiento de datos de los equipos que consumen energía de la empresa en cuestión; posterior a ello se definieron las mejores acciones de eficiencia energética aplicables a este tipo de empresa considerando los aspectos económicos y ambientales.

Debido a que en este sector a nivel nacional no se cuenta con una referencia comparativa de aprovechamiento energético, los valores pueden conformar una base de datos con información específica para este tipo de industria.

II. METODOLOGÍA

El desarrollo de este estudio se basa en los principios y guías establecidos en las Directrices del IPCC de 2006 para los inventarios nacionales de Gases de Efecto Invernadero (IPCC), dentro de dichas Directrices se describen los métodos y la recolección de los datos necesarios para estimar las emisiones procedentes de la combustión estacionaria.

La aplicación de esta metodología, parte de la obtención de un perfil de consumo energético hasta la disminución de la huella de carbono como consecuencia de la aplicación de acciones de eficiencia energética.

De acuerdo a la metodología consultada el estudio se dividió en cuatro fases, las cuales son mencionadas a continuación:

Fase 1. Obtención del perfil de consumo energético: En esta fase se observa y se describe el proceso productivo, además se realizan las mediciones necesarias en los diferentes sistemas consumidores de energía con el fin de caracterizar su operación actual.

El consumo de energía eléctrica de acuerdo a la facturación y a las mediciones realizadas durante el periodo mayo de 2015 a abril de 2016 fue de 2 435 500 kWh/año (8 767.8 GJ/año)[1] , mientras que el consumo anual de gas natural en las diferentes áreas del proceso productivo se determinó de acuerdo a las lecturas del equipo de medición instalado en los diferentes sistemas consumidores, dando como resultado 18 866.13 GJ.

De acuerdo a lo anterior el consumo energético total durante el periodo analizado fue de 27 633.93 GJ. La Tabla 1 muestra el porcentaje de participación de los tipos de energía.

Tabla 1 Porcentaje de participación energética

Tipo de energía	Participación (GJ)	Porcentaje de participación (%)
Gas natural	18 866.13	68
Energía eléctrica	8 767.8	32
Total	27 633.93	100

Fase 2. Determinación de la huella de carbono existente: De acuerdo a las directrices que el IPCC propone, para determinar la HC existente se tomaron en cuenta las mediciones en los diferentes sistemas consumidores combinados con un factor específico de emisión del país.

Para determinar la HC emitida por el uso del gas se siguieron los siguientes pasos, a donde se consideran los valores proporcionados en las directrices del IPCC para los inventarios de GEI.

1. Determinar el potencial de calentamiento global de los GEI

El Potencial de Calentamiento Global define el efecto de calentamiento integrado a lo largo del tiempo que produce hoy una liberación instantánea de 1kg de un gas de efecto invernadero, en comparación con el causado por el CO_2.

Para efectos del estudio de la medición de los GEI se utiliza el CO_2 como referencia para medir a otros gases, siendo su potencial de calentamiento igual a 1. Para realizar las equivalencias entre los distintos gases se adoptaron durante el protocolo de Kioto 100 años como horizonte de tiempo [9].

De acuerdo al quinto informe de Evaluación (IPCC-AR5) del IPCC se muestran los valores de la Tabla 2, donde se observa el Potencial de calentamiento de los GEI emitidos al ambiente [10].

Tabla 2 Potencial de calentamiento de los GEI

Tipo de energía	Participación (GJ)
Gas natural	18 866.13
Energía eléctrica	8 767.8
Total	27 633.93

2. Determinar el factor de emisión por defecto de la combustión estacionaria

[1] 1 Joule = 2.7778×10^{-7} kWh

Este factor se determina de acuerdo a la Tabla 3 , en la cual se observan los factores de emisión por defecto para la combustión estacionaria en las industrias manufactureras y de la construcción, este factor está representado en kilogramos de gas de efecto invernadero por TJ sobre una base calórica neta [8].

Tabla 3 Factores de emisión

Combustible	CO_2	CH_4	N_2O
Gas natural	Factor de emisión por defecto	Factor de emisión por defecto	Factor de emisión por defecto
	56 100	r 1	0.1

La cantidad de emisiones de GEI por consumo de gas natural depende de la cantidad del combustible medido en terajulios, el factor de emisión (FE) y el potencial de calentamiento (PC) del dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y el Óxido nitroso (N_2O), lo cuales son los GEI de larga duración y comúnmente son los que se contabilizan para este tipo de estudios.

3. Determinar el factor de emisión por defecto de la combustión estacionaria

La cantidad de emisiones de GEI depende de la cantidad del combustible medido en terajulios, el factor de emisión y el potencial de calentamiento de los gases en cuestión.

La siguiente ecuación muestra el modelo de cálculo para determinar el valor de las emisiones [11]:

EACGN=Consumo de combustible*FE*PC

Dónde:

EACGN: Emisión anual de GEI por consumo de gas natural

FE: Factor de emisión del GEI

PC: Potencial de Calentamiento del GEI

Derivado de lo anterior para el CO_2 se tiene que:

$EACGN_{CO_2}$= Consumo de combustible * FE $_{CO_2}$ * PC $_{CO_2}$

Sustituyendo:

$EACGN_{CO_2}$= (18.86613 TJ/año)*(56 100 $kgCO_2$/TJ)*(1 kg CO_2e/kg CO_2)
$EACGN_{CO_2}$= 1 058 389.893 kg CO_2e/año

Para el CH_4 se tiene lo siguiente:

$EACGN_{CH4}$= Consumo de combustible * FE $_{CH4}$ * PC $_{CH4}$

$EACGN_{CH4}$= (18.86613 TJ/año)*(1 $kgCH_4$/TJ)*(28 kg CO_2e/kg CH_4)
$EACGN_{CH4}$= 528.251 kg CO_2e/año

Finalmente para el N_2O se deriva lo siguiente:

$EACGN_{N2O}$= Consumo de combustible * FE $_{N2O}$ * PC $_{N2O}$

$EACGN_{N2O}$= (18.86613 TJ/año)*(0.1 kgN_2O/TJ)*(265 kg CO_2 e/kg N_2O)
$EACGN_{N20}$= 499.952 kg CO_2e/año

$EACGN_{GN}$= $EACGN_{CO_2}$ + $EACGN_{CH_4}$ + $EACGN_{N2O}$

Derivado de los cálculos anteriores se obtiene el siguiente resultado:

EACGN = 1 059 418 kg CO_2e/año = 1 059.42 Ton CO_2 e/año

Las emisiones de CO_2 equivalente al año por consumo de gas natural de la empresa son del orden de 1 059.42 TonCO_2, lo cual indica que es el 49 % del total de las emisiones totales de GEI por uso energético en la empresa.

Para el caso del uso de la energía eléctrica se tiene lo siguiente fórmula:

EACEE= CEEA* FEE

Dónde:

EACEE: Emisión Anual de GEI por consumo eléctrico

CEEA: Consumo eléctrico anual (MWh/año)

FEE: Factor de Emisión Eléctrico (Ton CO_2e/MWh)[2]

De acuerdo a la fórmula anterior se tiene que:

EACEE= 2 435.5 MWh/año * 0.454 Ton CO_2e/MWh

EACEE= 1 105.717 Ton CO_2e /año

La cantidad anual de emisión de GEI por consumo de energía eléctrica fue de 1 105.717 TonCO_2 equivalente, la cual se determinó utilizando el consumo eléctrico al año (MWh) por el factor de emisión de 2014.

En la Tabla 4 se muestra la participación de los GEI emitidos al ambiente por el consumo energético de los diferentes tipos de energía en la empresa.

De acuerdo a la información de las emisiones de GEI por cada tipo de energético, se observó que el gas natural ocupo el 49% de las emisiones totales, mientras que la energía eléctrica el 51%, siendo este último el que mayor contribución al ambiente tiene.

Tabla 4 Emisiones de GEI al ambiente por consumo energético

Concepto	Emisiones de GEI (TonCO_2 e)	Consumo de energía (GJ)	Emisiones de GEI por cada GJ (Ton CO_2 eq)
Energía Eléctrica	1 105.717	8 767.8	0.126

[2] El FEE varía cada año y depende la mezcla de combustibles empleados en la generación de electricidad distribuida del Sistema Eléctrico Nacional (SEN)

Gas natural	1 059.42	18 866.13	0.056
Total	2 165.13	27 633.93	0.182

Tomando como referencia el valor de la emisión de GEI emitidos al ambiente del gas natural y para determinar el porcentaje de contaminación del consumo de energía eléctrica se describe la siguiente fórmula:

% contaminación de consumo eléctrico (Ton CO_2 e) =

(GEI por consumo eléctrico/GEI por consumo de gas natural) * 100

Sustituyendo:

(0.126 Ton CO_2 e/ 0.056 Ton CO_2e) * 100 = 224%

De acuerdo a lo anterior se observa que el consumo de energía eléctrica es 224% más contaminante que el consumo de gas natural, esto es debido a las pérdidas en el sistema de distribución y a los combustibles usados para producir este energético.

Fase 3. Detección y definición de acciones de eficiencia energética: el objetivo de esta fase es identificar que equipos o procesos están desempeñando su trabajo de una manera deficiente y posteriormente buscar alternativas que puedan subsanar esta situación.

Fase 4. Proyección de la reducción de la huella de carbono existente: En esta fase se proyectarán los beneficios económicos, energéticos y ambientales que serán consecuencia de la implementación de las acciones de eficiencia energética.

III. Análisis y resultados

Para determinar cuáles las mejores acciones de eficiencia energética se realizó un estudio que satisficiera los aspectos económicos y ambientales, en este sentido se realizó un levantamiento de datos sobre los sistemas consumidores de energía para obtener un balance total de consumo energético. Derivado de lo anterior se encontraron una serie de estrategias de disminución de energía eléctrica, que en su mayoría corresponden al cambio tecnológico de los sistemas de motores e iluminación. El Procedimiento para determinar las oportunidades es de acuerdo a lo siguiente.

1. Determinación del consumo energético anual (CE).

   CE= Demanda eléctrica (kW)*tiempo (h)

2. Determinar el consumo anual de energía eléctrica de la tecnología propuesta (CEP).

   CEP=Demanda eléctrica (kW)*tiempo (h)

3. Determinación del ahorro energético por consumo y por demanda eléctrica (AC, AD).

   AE=CE-CEP

   AD=Demanda eléctrica actual – Demanda eléctrica del equipo propuesto

4. Calcular la proyección de la disminución anual de la HC (DAHC).

   DAHC=AE*FEE

5. Determinación del ahorro económico por consumo y por demanda eléctrica (AEC, AED).

   AEC=AE*Costo por consumo del periodo analizado[3]

   AED=AD*Costo por demanda del periodo analizado*12

6. Determinar el periodo simple de recuperación de la inversión (PSRI).

   PSRI=Inversión/(AEC+AED)

De acuerdo al análisis ocupando las ecuaciones anteriores anterior se lograron identificar las siguientes oportunidades de disminución de HC:

Dorsos: Cambio en el sistema de extracción de un motor de 75 HP que alimentaba a 3 líneas de producción en conjunto por tres de 25 HP, con ello las líneas funcionarían de manera independiente y el uso de la electricidad sería más eficiente. Dentro del sistema de iluminación se hizo un cambio de la tecnología por LED; en conjunto se proyectó una reducción anual de 53.46 Ton CO_2e.

Acabados: Cambio en el sistema de extracción de un motor de 75 HP de tecnología convencional por uno de alta eficiencia, mientras que en la parte de iluminación se proyectó un cambio a tecnología LED, con ello se podría reducir 11.15 Ton CO_2e/año.

Sistema de aire comprimido: Al poner en marcha un compresor de aire de 10 HP en lugar de uno de 75 HP que es el que durante el estudio se identificó que funcionaba con una carga muy baja se podrán reducir 6.1 TonCO_2e/año.

Oficinas administrativas y servicios generales: Al llevar a cabo una sustitución de las lámparas de baja eficiencia por tecnología LED se proyectó una reducción anual de 21 Ton CO_2e.

A partir de la información obtenida se muestran los resultados obtenidos en la Tabla 5.

Tabla 5 Tabla resumen de los resultados obtenidos

Beneficios económicos y ambientales obtenidos	
Ahorro en demanda (kW)	84.79
Ahorro en consumo (kWh/año)	201 990.27
Beneficios económicos ($/año)	354,546.05
Disminución de la HC (Ton CO_2eq/año)	91.83
Inversión	287,045.72
Periodo de recuperación de la inversión (años)	0.81

[3] www.cfe..gob.mx

Como se observó en la Tabla 5, la empresa caso de estudio cuenta con un gran potencial en la disminución de su huella de carbono, adicional a ello podrá reducir su consumo energético, lo cual se traduce en beneficios económicos y ambientales.

IV. Conclusiones

La propuesta de reducción de la huella de carbono indica que al llevar a cabo las acciones de eficiencia energética mencionadas en este estudio se podrá obtener una reducción de la misma de 91.83 TonCo_2, lo cual indica una disminución de aproximadamente 4% con respecto al total de las emisiones contabilizadas durante el periodo de estudio, además de contribuir con la disminución de la emisión de GEI al medio ambiente.

Durante la realización del estudio se determinó que la energía eléctrica tiene un porcentaje de participación del 32% sobre el consumo energético total, mientras que el gas natural ocupa el 68%. Respecto al cálculo del valor de huella de carbono durante el periodo analizado la electricidad abarcó el 51%, mientras que el gas natural el 49% del valor de la HC total.

Dentro de los resultados obtenidos se determinó que el consumo de energía eléctrica es 224% más contaminante hacía el medio ambiente con respecto al consumo de gas natural, esto debido a las pérdidas que se generan por el transporte de electricidad desde el punto de generación hasta el punto de consumo, sumado a ello las variaciones de tensión, por lo que se recomendaría la generación in situ para contribuir a una mejora ambiental.

De las diferentes áreas de producción de la empresa bajo estudio, el área de dorsos fue la que registró el mayor consumo energético así como de huella de carbono con un 47% y un 44% respectivamente, lo cual es un dato importante, ya que al promover la reducción del consumo energético, la HC tendrá una disminución y los resultados serán de gran relevancia, dado que esta área es responsable de aproximadamente el 50% del uso de la energía y de las emisiones generadas.

Al llevar a cabo las propuestas en el futuro inmediato, el consumo de energía eléctrica se podrá reducir en un 8.3% con respecto al consumo eléctrico total, lo cual equivale a 201 990.27 kWh/año, además de obtener una disminución de demanda eléctrica de 84.79 kW, lo cual se traducirá en beneficios económicos de 354,546 $/año. Los beneficios económicos se calcularon de acuerdo a la tarifa eléctrica contratada por la empresa en cuestión (tarifa horaria HM de la Comisión Federal de Electricidad) y al costo de energía del mes de abril de 2016.

Para llevar a cabo estas acciones de eficiencia energética se requieren $287,045, sin embargo se pueden llegar a obtener anualmente aproximadamente $354,546, lo que se traduce que en un tiempo menor a un año se puede recuperar la inversión.

Se determinó una línea base sobre el valor de huella de carbono, el cual será un punto de referencia para el inicio de actuaciones de reducción de la misma, la instalación de sistemas eficientes ayudaría a cumplir con esta meta, ayudando así a crear un mejor rendimiento energético y beneficios económicos y ambientales.

Referencias

[1] SEMARNAT, “Teoría y conceptos generales para elaborar inventarios verificables de emisiones de gases de efecto invernadero,” pp. 45–46, 2014.

[2] K. Cheng, M. Yan, D. Nayak, G. X. Pan, P. Smith, and J. F. Zheng, “Carbon footprint of crop production in China : an analysis of National Statistics data,” no. 2015, pp. 422–431, 2016.

[3] D. Sugden, J. Webb, and A. Kerr, “Climate change, sustainability and the need for a new industrial revolution in Scotland,” *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinburgh*, vol. 103, no. 2, pp. 125–132, 2013.

[4] E. Worrell, L. Bernstein, J. Roy, L. Price, and J. Harnisch, “Industrial energy efficiency and climate change mitigation,” *Energy Effic.*, vol. 2, no. 2, pp. 109–123, 2009.

[5] P. E. L. Periodo, “Compromisos de mitigación y adapatación ante el cambio climático.”

[6] DOF, “Ley General de Cambio Climático,” *D. Of. la Fed.*, pp. 1–44, 2012.

[7] SEMARNAT, “Registro Nacional de Emisiones,” pp. 18–20, 2017.

[8] D. R. Gómez, J. D. Watterson, B. B. Americano, C. Ha, G. Marland, E. Matsika, L. N. Namayanga, B. Osman-Elasha, J. D. Kalenga Saka, and K. Treanton, “Combustión estacionaria,” *Directrices del IPCC 2006 para los Inventar. Nac. gases Ef. invernadero*, pp. 1–47, 2006.

[9] “Referencias Cifras claves del clima Francia y Mundo,” *Paris 2015 Un Clim. Chang. Conf. COP 21. C.*, 2016.

[10] IPCC, *Summary for Policy makers*. 2014.

[11] D. A. Alava Castro, “Calculo de la huella de carbono bajo la metodologia de GreenHouse Gas Protocol,” *Calc. la huella carbono bajo la Metodol. Greenh. Gas Protoc.*, no. 1, pp. 1–22, 2015.

Análisis del comportamiento del seguimiento de arreglos de helióstatos

Isaías Moreno-Cruz
y Camilo A. Arancibia-Bulnes
Instituto de Energías Renovables,
Universidad Nacional Autónoma de México
Privada Xochicalco s/n Col. Centro
Temixco, Morelos Email: ismoc@ier.unam.mx

David Riverso-Rosas
Instituto de Geofísica,
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria Col. Copilco
Coyoacán, Ciudad de México

***Resumen*—El Sistema de Receptor Central (CRS por sus siglas en ingles) o Torre Central, es una de las tecnologías más atractivas de Concentración Solar de Potencia (CSP) para la producción de electricidad. El costo del campo de helióstatos es de alrededor del 50 % del costo total de la planta, lo que genera un gran incentivo para reducir los costos en estos dispositivos [1]. Adicionalmente a las contribuciones del costo de la planta la precisión del seguimiento de los helióstatos tienen un gran impacto en la eficiencia de la conversión solar-electricidad [2]. De tal forma que la reducción de costos debería estar basada en un análisis del impacto del funcionamiento de los helióstatos. En el presente artículo, se lleva acabo un análisis de la precisión en el seguimiento de un arreglo de helióstatos. Las facetas del helióstato están agrupas mediante un arreglo de elevación Fresnel. Todas las facetas del helióstato comparten un mecanismo de elevación, y se mueven en un eje perpendicular a la misma velocidad angular, como en un concentrador lineal Fresnel. Este enfoque permite reducir el número de motores y la transmisión para el seguimiento con arreglos de tres o más facetas. Sin embargo, como el objetivo esta basado en la faceta central del arreglo, una desviación debida al seguimiento se introduce en las facetas laterales. Este contraste con el movimiento cenit/acimut, donde cada helióstato tiene sus propios ángulos independientes, y en principio se alcanza una mejor precisión. Para evaluar el impacto de este modo de seguimiento y el rendimiento, en este trabajo analizamos la reflexión del vector solar en este tipo de arreglos a lo largo del año. El efecto del número de facetas en el arreglo es también objeto de este estudio. Para tal análisis se usa un código en el lenguaje C.**

I. Introducción

Los Sistemas de Receptor Central son diseñados para usar grandes cantidades de radiación solar concentrada. Estos sistemas típicamente consisten de tres subsistemas: el campo de helióstatos, el receptor y el sistema de conversión de potencia. El campo de helióstatos consiste de un gran número de espejos computarizados para seguir al Sol de forma individual en dos ejes y reflejar la radiación solar al receptor localizado en lo alto de la torre.

El funcionamiento de la tecnología depende fuertemente de la eficiencia del campo solar, es decir, del diseño de los helióstatos, del acomodo del campo, del seguimiento y el sistema de control. Los helióstatos son uno de los aspectos económicos cruciales de esta tecnología ya que son los componentes más costosos de la planta [3], aproximadamente el 50 % de la inversión de capital.

El mecanismo de seguimiento típico utilizado en helióstatos se realiza mediante la rotación de dos ángulos (cenit/acimut) [4], en el presente artículo se presenta un seguimiento alternativo derivado de los mecanismo de seguimiento ecuatorial y Fresnel, la intensión de utilizar este seguimiento es poder utilizar arreglos de varias facetas. Como se ha indicado anteriormente los helióstatos son un elemento crítico en los costos y la eficiencia de ahí la importancia de controlar un arreglos de helióstatos con la intensión de reducir el número de motores y transmisiones[1] en general. A continuación se analiza el comportamiento del seguimiento propuesto en helióstatos de una o varias facetas.

12 Junio, 2017

II. Metodología

Considérese la Fig. 1 que muestra un sistema de referencia global, $\hat{s}$ indica el vector solar unitario, $\hat{n}$ el vector normal de la superficie reflectora, $\hat{t}$ el vector de reflexión y R el punto objetivo dentro del receptor.

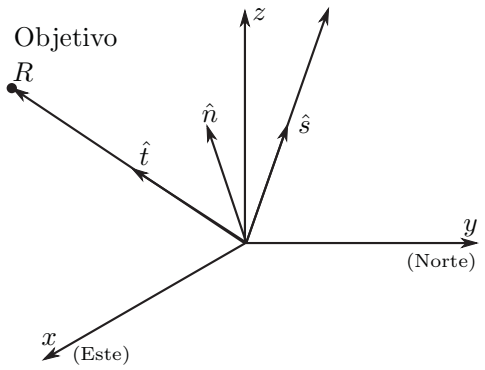


Figura 1. Sistema de referencia para la reflexión del vector solar $\hat{s}$, en un helióstato localizado en el origen, orientando según su normal $\hat{n}$, de manera que el vector reflejado $\hat{t}$ incida en el punto R deseado.

Para un lugar y una fecha especifica podemos conocemos el vector solar $\hat{s}$, por otro lado el punto R es un punto fijo en

[1]Por experiencia, en el Campo Experimental de Torre Central (CEToC), se sabe que el sistema de transmisión mecánica representa cerca del 50 % del costo total del helióstato.

donde deseamos que incida el rayo reflejado, por lo tanto a partir de la Ec. (1) podemos calcular la posición de la normal $\hat{n}$.

$$\hat{n} = \frac{\hat{s} + \hat{t}}{||\hat{s} + \hat{t}||} \tag{1}$$

de tal manera que $\hat{n} = (n_1, n_2, n_3)$.

Para orientar el helióstato, con el seguimiento propuesto ecuatorial/Fresnel, tenemos la necesidad de rotarlo los ángulos ξ y ψ, como se indica en la Fig. 2. El ángulo ξ es una rotación sobre el eje x, mientras que la segunda rotación ψ se lleva acabo en el eje y previamente rotado.

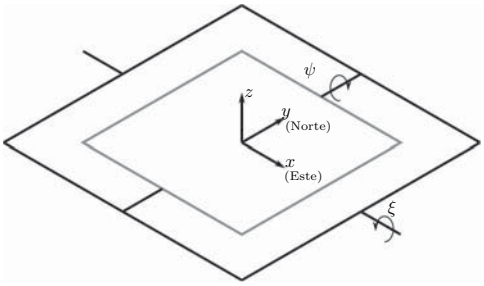


Figura 2. Helióstato con un seguimiento ecuatorial/Fresnel, mediante las rotaciones ξ y ψ.

Considerando el sistema de referencia Fig. 3 en la cual se muestra la posición de un vector normal $\hat{n}$ mediante las rotaciones de los ángulos (ξ, ψ), podemos conocer el valor de $\hat{n}$ en función de dichos ángulos, como lo indica la Ec. (2).

$$\hat{n} = (\sin\psi, -\cos\psi\sin\xi, \cos\psi\sin\xi) \tag{2}$$

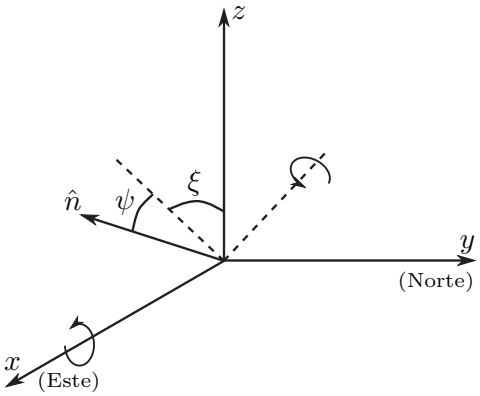


Figura 3. Rotaciones ξ y ψ necesarias para el seguimiento de un helióstato con un movimiento ecuatorial/Fresnel

A partir de la Ec. (1) y la Ec. (2) podemos conocer los valores de las de los ángulos ξ y ψ, como

$$\psi = \arcsin(n_1) \tag{3}$$

$$\xi = \arccos\left(\frac{n_3}{\cos\psi}\right) \tag{4}$$

los cuales indican las rotaciones necesarias para realizar el seguimiento del vector solar en un punto deseado.

II-A. Arreglo de Helióstatos

El análisis anterior nos permite orientar un helióstato individual, pero para un helióstato con múltiples facetas únicamente se orientaría la faceta central, la cual gobernaría el movimiento del helióstato mediante la orientación de su normal $\hat{n}$. Si consideramos un helióstato como el mostrado en la Fig. 4, que se orienta los ángulos ξ_0 y ψ_0 a partir de la normal central $\hat{n}_0$ sería necesario cantear los espejos laterales para obtener una menor imagen en el receptor.

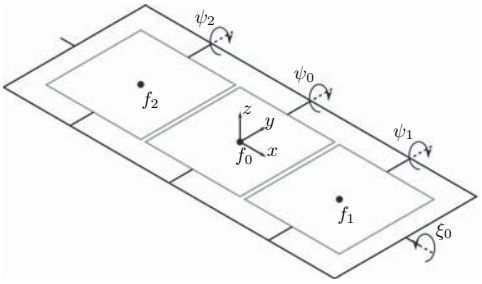


Figura 4. Helióstato con tres facetas y seguimiento ecuatorial/Fresnel.

La Fig. 5 muestra el canteo de los espejos laterales, en donde la normal del espejo central esta calculada por la Ec. (1) en el tiempo, es decir, que mientras cambie $\hat{s}$ la normal $\hat{n}_0$ cambiara.

Para un lugar, una fecha, una posición en el receptor y conociendo la ubicación de las facetas se calculan las normales $\hat{n}_1$ y $\hat{n}_2$, a partir de ellas se obtienen los valores de (ξ_1, ψ_1) y (ξ_2, ψ_2). Pero el valor de ξ_0 se mantiene en el movimiento de las tres facetas, es decir, que $\xi_1 = \xi_2 = \xi_0$, por lo que es necesario recalcular las normales. Las normales $\hat{n}_{1c}$ y $\hat{n}_{2c}$ están canteadas de tal forma que el rayo reflejado, únicamente para una fecha especifica sea el más próximo al objetivo, sin llegar a incidir en el objetivo dado que ξ_0 se mantiene para ambas facetas.

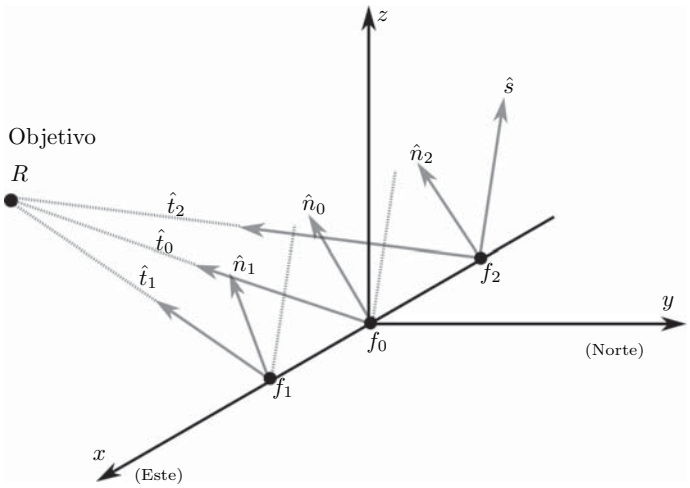


Figura 5. Canteo al medio día solar

Conociendo el vector solar $\hat{s}$ y la posición del receptor, conocemos $\hat{n}_0$ y por lo tanto las rotaciones ξ_0 y ψ_0, como previamente se ha mencionado, y dado que la rotación $\xi_1 = \xi_2 = \xi_0$ los puntos centrales de las facetas laterales no son alteradas por esta rotación.

Dado que conocemos las normales $\hat{n}_{1c}$, $\hat{n}_{2c}$ de canteo y sus ángulos asociados (ξ_0, ψ_1) y (ξ_0, ψ_2) respectivamente. Existe una relación entre las rotaciones (ξ_0, ψ_0) de la faceta central y (ξ_i, ψ_i) de las facetas laterales que se mantiene en el tiempo y esta dada por la Ec. (5).

$$\xi_{ci} = \xi_0 - \xi_i \tag{5}$$
$$\psi_{ci} = \psi_0 - \psi_i \tag{6}$$

En donde $\xi_{ci} = 0$, el índice i-ésimo indica el número de la faceta.

III. Receptor

Como ya lo habíamos mencionado antes $\hat{n}_0$ se puede calcular a partir de datos conocidos en cualquier instante de tiempo, a partir de la normal conocemos los ángulos de rotación ξ_0 y ψ_0. Previamente calculamos las relaciones ξ_{ci} y ψ_{ci} para cada una de las facetas, y dado que es una relación que no cambia en el tiempo, podemos calcular la posición de la normal i-ésisma $\hat{n}_i$ mediante las Ec. (7) y (8).

$$\xi_i = \xi_0 \tag{7}$$
$$\psi_i = \psi_0 - \psi_{ci} \tag{8}$$

Una vez que conocemos las normales de las facetas laterales, en cualquier instante de tiempo, mediante la Ec. (2), podemos calcular el vector de reflexión mediante la Ec. (9).

$$\hat{t} = 2(\hat{s} \cdot \hat{n})\hat{n} - \hat{s} \tag{9}$$

Si consideramos un receptor horizontal, podemos calcular el punto de impacto con la ecuación paramétrica de la recta y el plano del receptor de la siguiente manera:

$$\overline{OR_i} = \overline{Of'_i} + D_i\hat{t}_i \tag{10}$$
$$D_i = \frac{R_3 - f'_{3i}}{t_{3i}} \tag{11}$$
$$\vec{T}_i = D_i\vec{t}_i \tag{12}$$

donde O es el origen, $R = (R_1, R_2, R_3)$ es el punto de impacto, f_i representa la posición de la faceta, D_i es la distancia de la faceta al receptor y el subíndice i representa la faceta i-ésima. Para un receptor vertical la Ec. 11 se modifica como $D_i = (R_2 - f'_{2i})/t_{2i}$. El punto de impacto en el receptor esta dado por la Ec. (13).

$$\overline{OR_i} = \overline{Of'_i} + \vec{T}_i \tag{13}$$

IV. Simulación

Para las presentes simulaciones se selecciono el lugar de Hermosillo, con una latitud de 29.028452° +N y una longitud local de 111.145475° +O. Se consideraron tres arreglos el helióstato: H_1, H_2, y H_3. El helióstato H_1, es el helióstato base, con un espejos de 1×1m; el helióstato H_2 es un helióstato compuesto por tres facetas donde cada faceta es de 1×1m; y el helióstato H_3 es un helióstato compuesto por seis facetas donde cada faceta es de 1×1m. Para que las comparaciones sean equiparables se utilizan 6 helióstatos H_1, dos helióstatos H_2 y un helióstato H_3. En este caso se utilizó un receptor vertical ubicado a 78.26 m respecto al sistema de referencia global, 70 m hacia el sur y 35 en el eje z.

Las simulaciones realizadas consiste en visualizar el rayo central reflejado de las distintas facetas y observar el comportamiento en el receptor en el tiempo. La simulaciones se llevaron a cabo en tiempo solar, cinco horas antes y cinco horas después del medio día, con un canteo al medio día para el 21 de marzo.

La simulación del helióstato H_1, dado que es gobernado por los ángulos ξ_0 y ψ_0, siempre inciden en el objetivo deseado del receptor, no así para los arreglos de H_2 y H_3, mismos que se presentan a continuación.

IV-A. Helióstato H_2

Para esta simulación se tienen dos helióstatos H_2 colocados, respecto a su centro, sobre el eje x a 1.5 y -1.5 m, de ahora en adelante H_{2D} y H_{2I} respectivamente. En la Fig. 6 se muestra el impacto del vector de reflexión central de las facetas del helióstato H_{2D} en el receptor, a lo largo del día. La faceta f_0 siempre inciden en el objetivo, sin embargo las facetas laterales, f_1 y f_2 a las 7 hrs inciden en los extremos a una distancia de ±3.9 cm, en el eje x, mientras el día avanza este valor se reduce a cero, al medio día solar, para después volver a incrementar y terminar en el punto inicial a las 17 hrs.

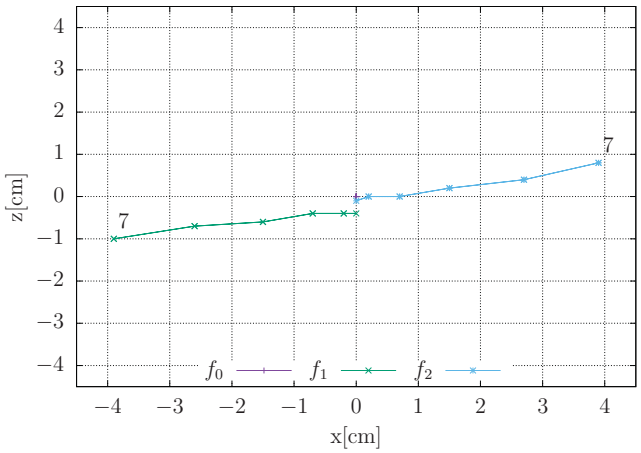


Figura 6. Incidencia del vector de reflexión central de las facetas, del helióstato H_{2D}, en el receptor. Simulación en tiempo solar con canteo del 21 de marzo al medio día.

La Fig. 7 muestra el comportamiento del helióstato H_{2D} a lo largo del año, para las valores extremos de declinación δ. Al medio día solar las facetas f_1 y f_2 se aproximan al objetivo deseado, en los meses de marzo y diciembre, no así para el mes de junio donde al medio día es la posición más alejada del objetivo, además de que para ese mes la posición de las facetas f_1 y f_2 están en un cuadrante distinto al de los otros meses, lo que impide realizar un ajuste al modificar el punto de impacto a la hora del canteo. Además se observa que la dispersión eje x siempre es mucho mayor que en el eje z, durante el año.

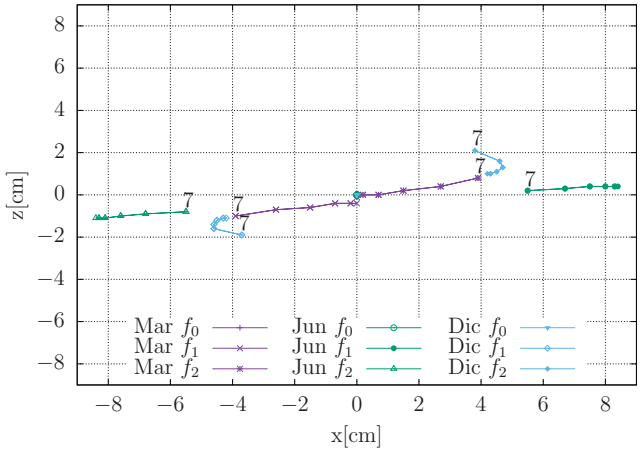


Figura 7. Incidencia del vector de reflexión central de las facetas, del helióstato H_{2D}, en el receptor. Comportamiento de las facetas en los días 21 de marzo, junio y diciembre.

En la Fig. 8 se muestran la desviación estándar de los impactos del vector de reflexión de cada faceta, para σ_x y σ_z, los días 21 de marzo, junio y diciembre. Las curvas mostradas son para los valores de declinación extremos, en donde se observa que para el eje x la desviación estándar tiende a disminuir al medio día y es creciente en los extremos, para el solsticio de invierno permanece casi constante y en el solsticio de verano la desviación aumenta al medio día solar y disminuye en los extremos siendo siempre la máxima a lo largo del año. Por otro lado la desviación estándar en el eje z no supera los 2 cm en el año.

La Tab. I muestra los valores promedio de la desviación estándar diario ($\bar{\sigma}$) en el receptor, para los eje x y z, en el equinoccio y los solsticios. Los valores mínimos de $\bar{\sigma}_x$ y $\bar{\sigma}_z$ se encuentran el equinoccio, que corresponde a la fecha de canteo.

La Fig. 9a muestra el comportamiento anual del promedio de la desviación estándar diaria, en donde se observa que la desviación en el eje z siempre es mínima con un promedio anual $\bar{\sigma}_{z_a}$ de 0.74±0.38 cm. En el eje x, donde se tiene la mayor dispersión, el promedio anual es de $\bar{\sigma}_{x_a}$ de 3.89±1.72 cm.

Para que los resultados obtenidos en H_{2D} sean comparables a un helióstato H_3 es necesario considerar la incidencia del helióstato H_{2I} en el receptor, mismos que se muestran en la Fig. 9b. Los valores promedio anuales de la desviación estándar diaria para el arreglo de helióstatos H_2 es de $\bar{\sigma}_{x_a}$3.48±1.54 cm y $\bar{\sigma}_{za}$ de 0.66±0.34 cm.

Tabla I
VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR PROMEDIO DIARIOS DE LA REFLEXIÓN DE LAS FACETAS H_{2D}.

	$\bar{\sigma}_x$ [cm]	$\bar{\sigma}_z$ [cm]
21 mar	1.62	0.44
21 jun	7.34	0.69
21 dic	4.34	1.39

IV-B. Helióstato H3

El helióstato H_3 tiene seis facetas de las cuales ninguna es una faceta central, el acomodo es tal que pueda ser comparable a dos helióstatos H_2. Los resultados muestran que el helióstato H_3 tiene uns mayor dispersión en el eje x, de manera similar que el caso de H_{2D}, el máximo se presneta en solsticio de verano $\bar{\sigma}_x$ = 13.74 cm de casi el doble del valor correspondiente al arreglo H_{2D}. La Tab. II muestra los valores del promedio de la desviación estándar diaria para las fechas críticas.

Tabla II
COMPORTAMIENTO DE LA REFLEXIÓN DE LAS FACETAS DEL HELIÓSTATO H_3 EN EL RECEPTOR PARA LOS DÍAS 21 DE MARZO, JUNIO Y DICIEMBRE.

	$\bar{\sigma}_x$ [cm]	$\bar{\sigma}_z$ [cm]
21 mar	3.01	0.48
21 jun	13.74	0.88
21 dic	8.07	0.16

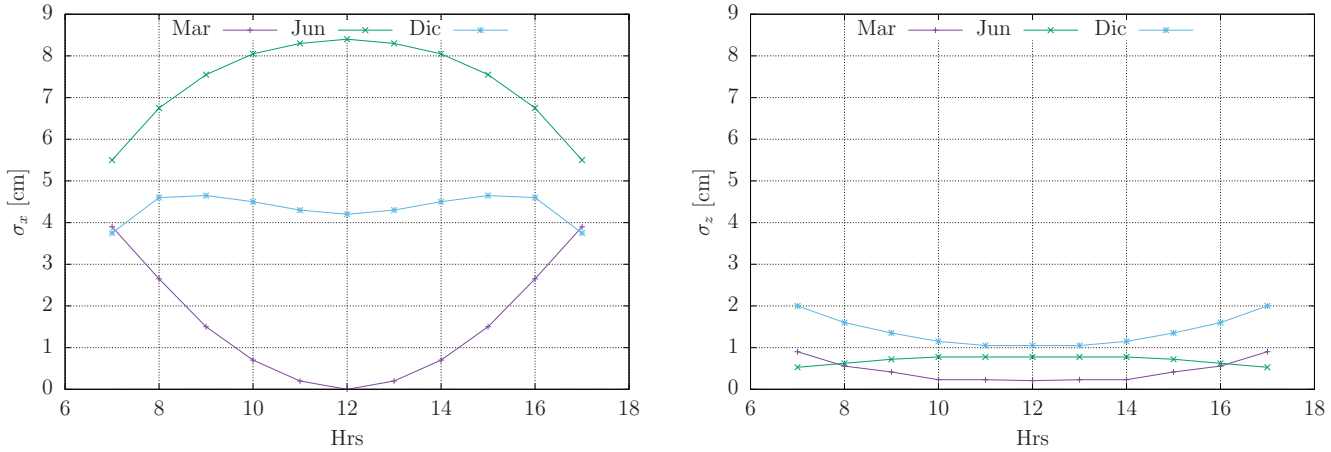
Para el arreglo H_3 se tiene un promedio anual de desviación estándar diario de $\bar{\sigma}_{x_a}$ 7.27±3.22 cm y $\bar{\sigma}_{z_a}$ 0.49±0.26 cm, para el eje x y el eje z respectivamente.

V. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Al comparando las desviaciones estándar de los arreglos de los helióstatos H_2 (H_{2D} y H_{2I}) y el helióstato H_3, se observa que el promedio anual de la desviación estándar promedio en eje x para el helióstato H_3 es cerca del doble que para el arreglo del helióstato H_2, y aunque la desviación es menor para el eje z, la desviación crítica, en términos de magnitud, se encuentra en el eje x, misma que nos interesa corregir. La desviación en el eje z, dependiendo de la aplicación, puede llegar a ser despreciable.

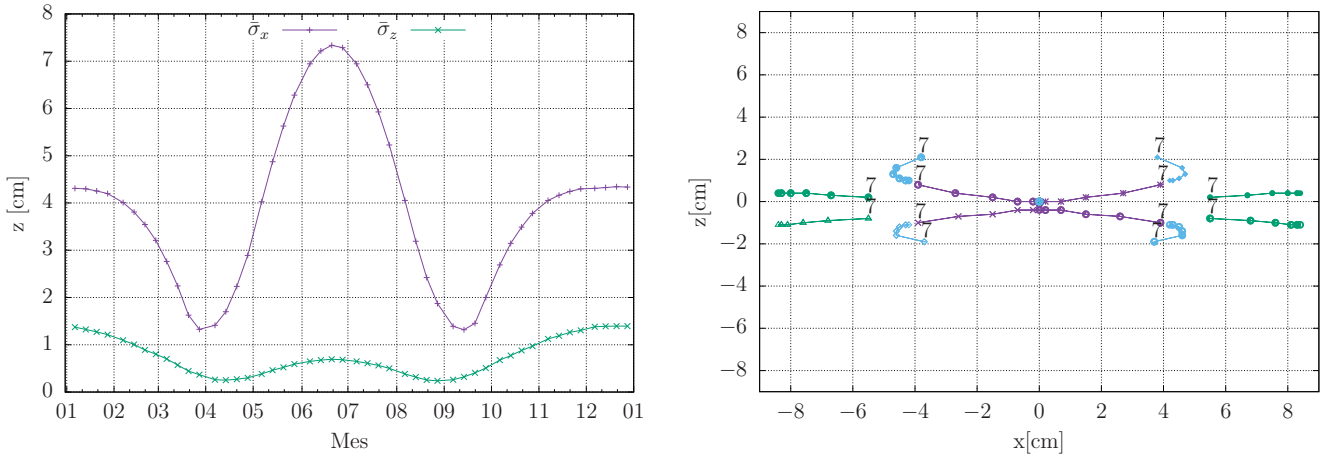
A partir de la Fig. 6 y 7 podemos observa que la desviación estándar en el eje x a lo largo del año podría ser disminuida si a la hora del canteo las facetas laterales no incidieran en el objetivo sino a una distancia Δx de él, sin embargo en la Fig. 7 se observa que las facetas no se mantienen en el mismo cuadrante a lo largo del año por lo que un traslape de las facetas no resolvería el problema, ya que se reduciría en junio pero aumentaría para el resto del año.

Por otro lado esta la fecha de canteo, el canteo de las simulaciones se realizó para el 21 de marzo que es cuando



(a) Caso I (b) Caso II

Figura 8. Comportamiento de la desviación estándar del helióstato H_{2D} a lo largo del día en el ejes x y el eje z, para el caso I y II respectivamente.



(a) Caso I (b) Caso II

Figura 9. Caso I:Comportamiento de la desviación estándar promedio anual diaria $\bar{\sigma}_x$ y $\bar{\sigma}_z$ en el receptor del helióstato H_{2D}. Caso II: Incidencia en el receptor, del vector de reflexión central de las facetas en los helióstatos H_{2D} y H_{2D}.

la declinación $\delta = 0.0°$, lo que le permite al helióstato H_{2D}, Fig. 6, tener la mínima dispersión en marzo. Si modificamos la fecha de canteo de tal forma que el día seleccionado nos permita aumentar la dispersión en marzo pero disminuirla en junio, es decir, buscar un día de canteo entre el equinoccio $\delta = 0.0°$ y el solsticio de verano $\delta = 23.45°$, podríamos reducir la dispersión. Se propone el valor de $\delta = 5.8°$, que equivale a un cuarto del valor máximo de la declinación, este valor corresponde al día 5 de abril, por lo que la corrección se realiza con un canteo al medio día solar del 5 de abril.

V-A. Corrección de la desviación en el eje x mediante el día de canteo

Con la corrección propuesta anteriormente, se realizaron las simulaciones del arreglo de helióstatos H_2 y del helióstato H_3. Para la simulación del arreglo de helióstatos H_2 la Tab. III muestra el promedio anual de la desviación estándar diaria los 21 de los meses de marzo, junio y julio. Los valores son para compararlos directamente con los anteriormente obtenidos, pero no son los valores extremos. El mínimo es para el día de canteo[2] la cual es de 1.19 cm, el máximo si ocurre en diciembre y es de 5.5 cm.

Tabla III
VALORES DE DESVIACIÓN ESTÁNDAR PROMEDIO DIARIA EN EL RECEPTOR, PARA EL ARREGLO DE HELIÓSTATOS H_2.

	$\bar{\sigma}_x$ [cm]	$\bar{\sigma}_z$ [cm]
21 mar	3.01	0.39
21 jun	5.12	0.62
21 dic	5.50	1.25

[2]Existen dos días al año con un valor de $\delta = 5.8°$, el 5 de abril y el 8 de septiembre.

Los valores promedios anuales del arreglo de helióstatos son $\bar{\sigma}_{x_a}$ es de 3.88±1.49 cm y $\bar{\sigma}_{z_a}$ de 0.66±0.34 cm. La media del promedio anual aumenta ligeramente pero su desviación disminuye dado que tenemos valores más uniformes. La Fig. 10 nos muestra que la máxima corrección respecto al día de canteo es una distribución uniforme en el eje z, por lo que la corrección puede llegar a mejorar ligeramente. La Fig. 11 nos muestra las reflexiones del arreglo del helióstato H_2 para distintas épocas del año, en donde se observa una distribución más uniforme en el receptor.

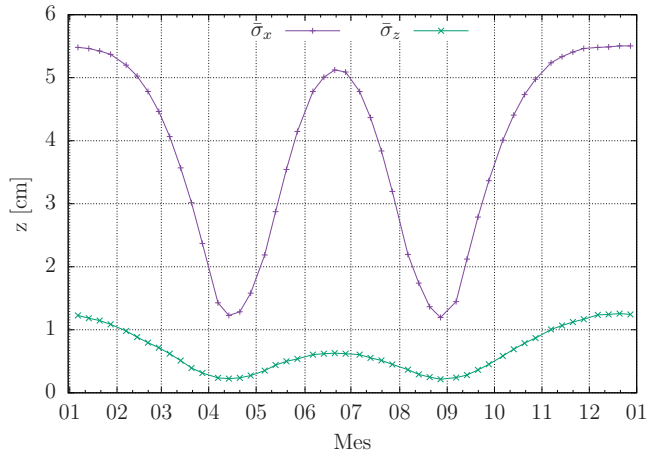


Figura 10. Comportamiento de la desviación estándar promedio anual diaria $\bar{\sigma}_x$ y $\bar{\sigma}_z$ en el receptor del helióstato H_{2D}.

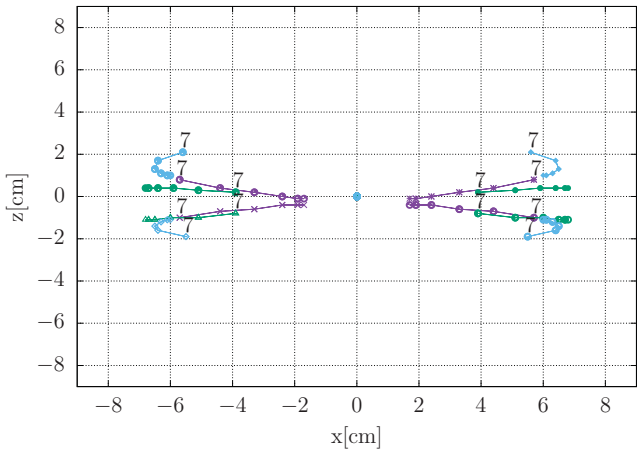


Figura 11. Incidencia en el receptor, del vector de reflexión central de las facetas en los helióstatos H_{2D} y H_{2D}, canteo del 5 de abril.

Para el arreglo H_3, al igual que el arreglo H_2, los valores promedios anuales aumentan ligeramente y se hacen más uniformes en el receptor. Los valores correspondientes son de $\bar{\sigma}_{x_a}$ de 8.11±3.13 cm, y para en el eje $\bar{\sigma}_{z_a}$ de 0.51±0.27cm.

VI. Conclusión

Los helióstatos tienen gran importancia, en la tecnología de torre central, desde un punto de vista óptico y económico. Desde el punto de vista óptico, para este seguimiento ecuatorial/Fresnel, se ha realizado un análisis en donde se muestra que los arreglos de helióstatos H_2, de tres facetas, tienen una desviación menor que el arreglo de H_3, de hasta 4.24 cm en promedio, y la desviación en el eje z no supera 1 cm. Valores que pueden llegar a ser despreciables, dependiendo de la aplicación.

Los valores de dispersión encontrados hacen pensar que es un mecanismo de seguimiento viable, ya que desde un punto de vista económico puede ofrecer grandes ahorros, por ejemplo en un arreglo de helióstatos con tres facetas se ahorrarían cuatro transmisiones mecánicas, lo que supone una gran ventaja para el campo. Esta forma de seguimiento propuesto, ecuatorial/Fresnel, puede ser una alternativa real a la tecnología de minihelióstatos.

El análisis antes mostrados se realizó para una distancia conservadora de 70 m. La intensión de este seguimiento es utilizarlo en la tecnología de torre central, para lo cual se requieren evaluar una cantidad mayor de parámetros, por destacar algunos se mencionan los siguientes: helióstatos ubicados a mayores distancias; comportamiento de los helióstatos fuera de eje; simulaciones de flujo; el uso de receptores horizontales; simulación de campos de helióstatos; entre otros.

Lo que se puede concluir del presente análisis es que los arreglos de helióstatos de tres facetas, con el seguimiento propuesto ecuatorial/Fresnel, tiene una menor dispersión que arreglos mayores. Además que existe una mejora en la dispersión y en la uniformidad de los puntos de impacto en el receptor al corregir mediante el día de canteo.

Referencias

[1] A. Monreal, M. Burisch, M. Sanchez, D. Pérez, C. Villasante, E. Olabarrieta, D. Olasolo, and A. Olarra, "EASY: An innovative design for cost effective heliostats/solar fields," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 174–183, 2014. [Online]. Available: http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.03.019

[2] M. Burisch, A. Mutuberria, D. Olasolo, and C. Villasante, "Influence of limited heliostat motion onto the efficiency of a solar field," in *SOLARPACES 2015: International Conference on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems*, vol. 1734, no. 1. AIP Publishing, 2016, p. 020004.

[3] J. I. Ortega, J. I. Burgaleta, and F. M. Téllez, "Central receiver system solar power plant using molten salt as heat transfer fluid," *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 130, no. 2, p. 024501, 2008.

[4] J. A. Duffie and W. A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*. John Wiley & Sons, 2013.

Estudio experimental de la caracterización térmica de un reactor solar volumétrico poroso de 10 kW

Carlos E. Arreola-Ramos, C.A.Arancibia-Bulnes, H.I. Villafán-Vidales, Juan O. Del Valle
Instituto de Energías Renovables-Universidad Nacional Autónoma de México
Temixco, Morelos, México
cearr@ier.unam.mx

H. Romero-Paredes
Área de Ingeniería en Recursos Energéticos
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Col. Vicentina, Iztapalapa, México

***Resumen*—Se presentan los resultados de una prueba térmica sin reacción química de un reactor solar volumétrico poroso de 10 kW, que permitió validar su funcionamiento con el Horno Solar de 25 kW del Instituto de Energías Renovables de la UNAM (HoSIER).**

El receptor volumétrico utilizado para la prueba térmica, fue un medio poroso de Zirconia, que fue instalado en el interior de la cavidad del reactor. Durante la prueba, se irradio el medio poroso y se le hizo fluir aire a través de él. Durante el experimento los parámetros que se modificaron para obtener diferentes condiciones operación fueron: la potencia de la radiación solar concentrada del HoSIER y el gasto de gas.

Del experimento se obtuvieron mediciones de temperaturas en diferentes zonas del medio poroso y del gas de arrastre, así como información de las condiciones de operación óptimas para lograr una buena distribución del flujo radiativo en el medio poroso. Se reconoció también el efecto de diferentes gastos de gas en la transferencia de calor al pasar por el receptor volumétrico y la eficiencia térmica del medio poroso en diferentes condiciones de operación y en función del calor suministrado por la radiación solar concentrada del HoSIER al reactor y la removida por el gas de arrastre.

Reactor solar volumétrico, Concentración solar, Caracterización térmica.

I. INTRODUCCIÓN

La producción solar de combustibles limpios, como el hidrógeno, es un área de investigación amplia y prometedora [1]. En particular, los métodos termoquímicos son una de las opciones más atractivas para producir combustibles solares. Estos métodos se basan en la utilización de radiación solar altamente concentrada para alimentar reacciones químicas endotérmicas de alta temperatura, que dan como resultado neto la producción de hidrógeno, o bien la producción de hidrocarburos de alto contenido energético, a partir otros más pobres, como el carbón, el coque de petróleo o biomasa de desecho. A largo plazo, la termoquímica solar tiene el potencial de convertirse en una opción atractiva para obtener combustibles almacenables y transportables, reduciendo la emisión de gases de efecto invernadero.

Una parte fundamental del desarrollo de procesos termoquímicos solares para la producción de hidrógeno, es el diseño de reactores eficientes para llevarlos a cabo. En dichos reactores, dadas las altas temperaturas y altos niveles de flujo solar concentrado involucrados, los procesos de transferencia de calor por radiación toman un lugar preponderante, junto a la convección y conducción. El diseño debe optimizar la transferencia de calor del flujo solar concentrado hacia los reactivos, preservando la integridad de las diferentes componentes del reactor ante las altas temperaturas.

Los reactores solares termoquímicos se pueden clasificar en reactores directa o indirectamente irradiados. En el primer tipo los reactivos son iluminados directamente por la radiación solar concentrada, que entra al reactor a través de una ventana transparente, mientras que en el segundo los reactivos se calientan indirectamente mediante conducción, siendo absorbido el calor por una pared opaca del reactor. Los reactores directamente irradiados son los que presentan mejores eficiencias, debido a una transferencia de calor más directa hacia los reactivos y permiten operar en procesos de mayor temperatura. En particular, se usan para llevar a cabo los ciclos termoquímicos de óxidos metálicos. A su vez, los reactores directamente irradiados pueden clasificarse como reactores del tipo volumétrico poroso, con material activo fijo y reactores que utilizan partículas en movimiento. Los reactores del tipo volumétrico están formados por medios porosos donde se deposita el óxido metálico a utilizar. Este material recibe directamente la radiación concentrada y transfieren el calor a un fluido, normalmente aire, que atraviesa la estructura. Los reactores multiplican considerablemente la superficie de contacto entre la radiación solar y el material del absorbedor volumétrico y el gas de arrastre que lo atraviesa, permitiendo potenciar la transferencia de calor por convección y, por ello, trabajar a grandes flujos solares [2] [3] [4]. Con el fin de implementar procesos termoquímicos a base de óxidos metálicos mixtos soportados en estructuras cerámicas porosas, se ha desarrollado un reactor solar volumétrico poroso, para ser utilizado en el Horno Solar del IER-UNAM (HoSIER) [5].

II. PREPARACIÓN EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se muestra el esquema general de operación del reactor y del HoSIER. Se puede ver el flujo radiativo concentrado proveniente del HoSIER [a] que pasa a través de una ventana trasparente a la radiación solar concentrada [b] y que llega al medio poroso [d]. El gas (aire) de arrastre que pasa

a través del medio poroso, es inyectado a la cavidad del reactor desde la parte delantera y es controlado mediante una electroválvula de gasto proporcional [c]. Finalmente, el gas caliente es conducido al exterior del reactor mediante un canal [f].

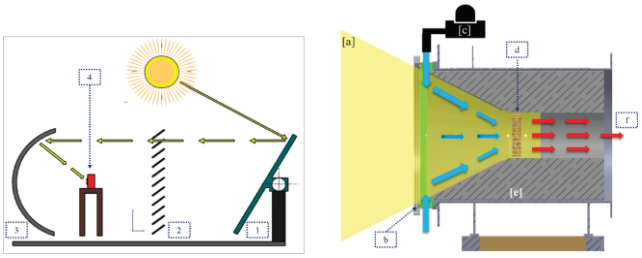


Figura 1. En la figura de la izquierda se muestran los componentes principales del HoSIER: heliostato [1], atenuador [2], concentrador [3] y mesa de experimentos [4]. En la figura de la derecha se observa el esquema en corte de sección del reactor: Flujo radiativo del HoSIER [a], ventana [b], entrada del gas de arrastre [c], medio poroso [d], aislante térmico [e] y la salida de los gases [f]

Para obtener las mediciones de temperatura en las zonas de interés del reactor, los termopares se conectaron a un sistema de adquisición de datos de 44 canales, distribuidos de la siguiente forma: 1 en la zona de admisión de gases, 8 en el receptor volumétrico, 1 en la frontera del aislante y la coraza del reactor, 1 en la zona de salida de gases. Además, se conectó un pirheliómetro para medir la radiación solar directa que llega al heliostato en cada instante de la prueba. Finalmente, para garantizar la correcta focalización del spot del HoSIER en la cara frontal del volumétrico se utilizó una cámara CCD de video de alta resolución.

Las dimensiones del medio poroso seleccionado fueron de una geometría cilíndrica con diámetro de 150 mm y 2 mm de espesor, con una porosidad de 10 ppi. Para medir la temperatura en diferentes zonas del volumétrico se instalaron nueve termopares K, distribuidos de la siguiente forma (figura 2): Tres en la parte frontal, donde incide el flujo radiativo (T1, T2 y T3), dos en la parte lateral (T4 y T5) y tres en la parte trasera, simétricos a los frontales (T6, T7 y T8). También se colocaron termopares en la interface del aislante térmico y coraza del reactor.

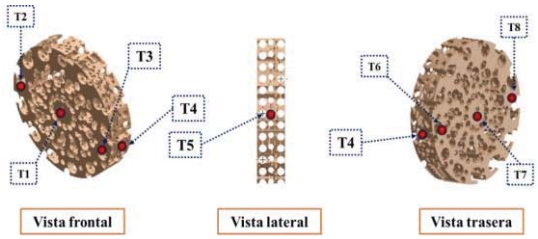


Figura 2. Distribución de los termopares en la prueba experimental.

III. DESCRIPCIÓN DEL EXPERIMENTO

En la prueba experimental además de corroborar la operación del reactor con el HoSIER, se comprobó la capacidad del medio poroso para actuar como un buen absorbente de la radiación solar y favorecer el efecto volumétrico; efecto que consiste en que el flujo radiativo concentrado logra penetrar a cierta profundidad del receptor debido a la porosidad del mismo [6]. Para ello, se obtuvieron mediciones experimentales para que en el pos-procesamiento fuese posible calcular el calor de arrastre del aire de proceso. Durante la prueba, la información de los termopares programados en el sistema de adquisición de datos (DAQ), se registraron continuamente en un intervalo de muestreo de dos segundos y se visualizaron en tiempo real mediante una interfaz gráfica.

Las condiciones de operación que se modificaron a lo largo de la prueba fueron: la potencia del HoSIER y los gastos de gas de arrastre. En la figura 3 se presenta la gráfica del registro térmico, donde se pueden observar las temperaturas de la cara frontal y trasera del medio poroso, el gas a la entrada y salida y la radiación solar directa durante tres horas y treinta y cinco minutos que duró la prueba. El experimento dio inicio con una apertura del atenuador de 12 % divididas en 5% -5% -2% y un gasto de 15 L/min. En la gráfica también se pueden observar los intervalos del experimento delimitados con las letras A, B, C y D que se describen a continuación.

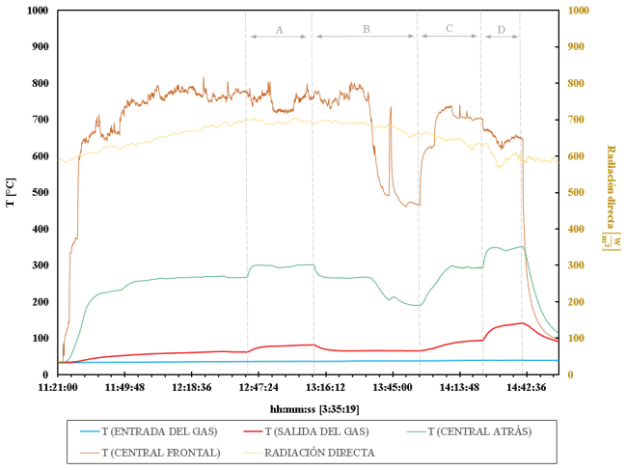


Figura 3. Temperaturas del medio poroso (T1 y T7) y radiación solar a lo largo de la prueba experimental. En la gráfica no se muestran las demás temperaturas del medio poroso debido a que no se discuten en el presente trabajo.

Después del inicio de la prueba se dio un tiempo para la estabilización de las temperaturas, se incrementó el gasto a 30 L/min, y se registraron los parámetros de operación (Figura 4). En esas condiciones de operación la diferencia de temperatura entre la cara frontal y trasera del medio poroso fue de aproximadamente 400 °C y la temperatura del gas de arrastre se incrementó de 36 °C del ambiente a 81 °C [A].

En la sección B (figura 4) el gasto se redujo a 5 L/min manteniendo fijas las demás condiciones de operación. En consecuencia, se observó un decaimiento de la temperatura del gas a la salida y de la cara trasera del medio poroso. La cara frontal presentó inestabilidades asociadas al reenfoque del flujo radiativo concentrado sobre el eje focal del HoSIER.

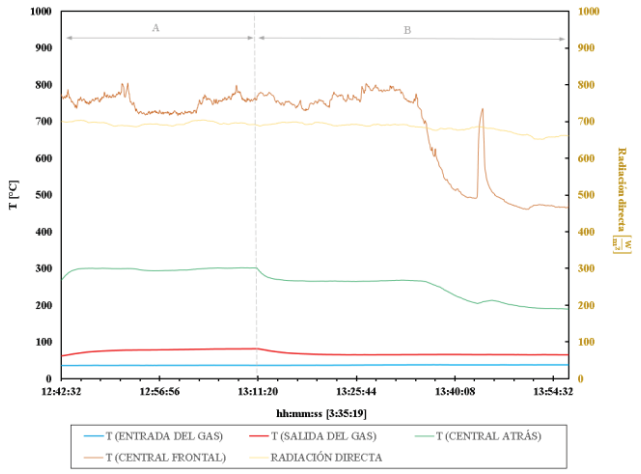


Figura 4. Temperaturas del medio poroso (T1 y T7) en la sección (A) y (B) del experimento.

Para la sección C (figura 5), se mantuvo el gasto de 5 L/min y se incrementó la potencia suministrada por el HoSIER con una apertura del 12 % del atenuador hasta 27 %. Como en las etapas anteriores, se dio un tiempo para que el sistema se estabilizará y obtener así valores estables para el pos-procesamiento. En esta sección como era de esperarse al incrementar la potencia suministrada a al medio poroso aumentaron todas las temperaturas hasta llegar al estable.

Para la sección D (figura 5), partiendo de la condición estable anterior, se incrementó el gasto de 5 L/min a 30 L/min, con la misma potencia radiativa. Con esto, se observó un incremento notable de la temperatura del gas de arrastre, pasando de 93 ℃ de la sección C a 141 ℃. Aunado a esto, se pudo notar la reducción del gradiente térmico entre la cara frontal del volumétrico y su parte trasera. Finalmente, la prueba se dio por terminada al cerrar el atenuador y con esto la potencia suministrada al reactor por el HoSIER.

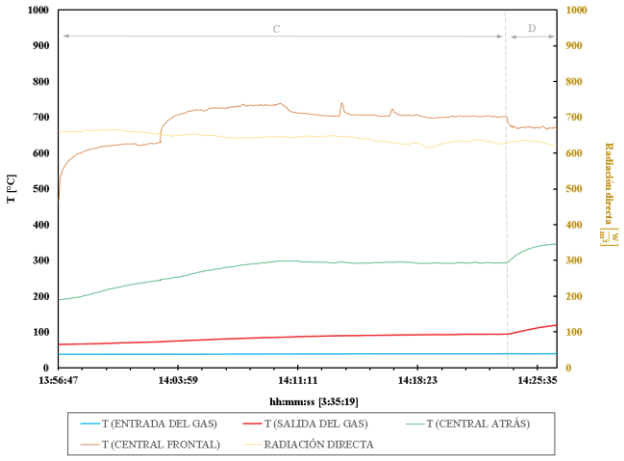


Figura 5. Temperaturas del medio poroso (T1 y T7) en la sección (C) y (D) del experimento.

IV. EVALUACIÓN TÉRMICA

Para evaluar térmicamente el medio poroso para efectuar el efecto volumétrico y su capacidad para calentar un fluido de trabajo, se realizaron mediciones en estado estable de temperatura en la cara frontal y posterior del medio poroso y del gas de arrastre antes y después de pasar por el volumétrico. A partir de los datos adquiridos se calculó el calor removido por el gas al pasar por el medio poroso y con el valor de potencia radiativa suministrada por el HoSIER se determinó su eficiencia térmica, para cada sección del experimento.

Los experimentos se realizaron con dos potencias (Q_0) suministradas por el HoSIER (12 % y 27 % de apertura del atenuador) y dos gastos volumétricos de aire de 5 L/min y 30 L/min. Como se observa en la figura 3, para una potencia incidente estable, la reducción del gasto hace que las temperaturas del medio poroso y gas de salida disminuyan hasta alcanzar el estado estable en cada ajuste del gasto.

En las figuras 4 y 5 las líneas punteadas indican el fin de cada sección, con condiciones de operación particulares, además, indican la zona en que se tomaron los datos de las mediciones en estado estable. Como se puede comprobar en la figura 3, se lograron condiciones experimentales estables a lo largo de toda la prueba, lo que demuestra una buena operación del reactor. Durante toda la prueba se observó un gradiente de magnitud considerable entre la temperatura frontal y trasera del medio poroso. Esto reveló que una gran fracción del flujo radiativo incidente proveniente del HoSIER (Q_0) es absorbido en la parte frontal del receptor y no es adecuadamente removido o transferido a la cara posterior del medio poroso. Por lo que se comprueba que la temperatura alcanzada en la cara trasera es causada principalmente por la conducción térmica desde el frente hasta la parte de atrás; se enuncia entonces que el coeficiente convectivo a través del medio poroso es bajo y que la conductividad térmica del mismo es baja.

El incremento de la temperatura del gas de arrastre antes y después de pasar por el medio poroso irradiado en función del

gasto y para las dos potencias incidentes se muestran en la figura 6. Donde también se observa que los incrementos de la temperatura del aire son mayores cuando la potencia del HoSIER aumenta para un mismo gasto dado.

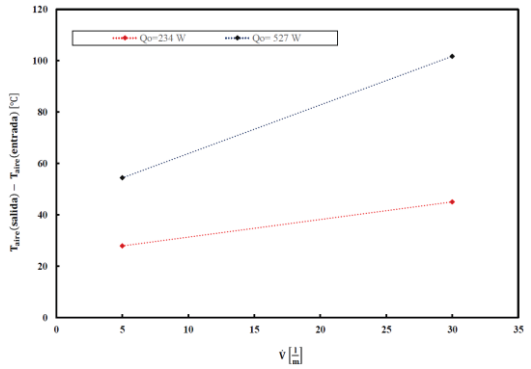


Figura 6. El incremento de la temperatura del gas de arrastre antes y después de pasar por el medio poroso.

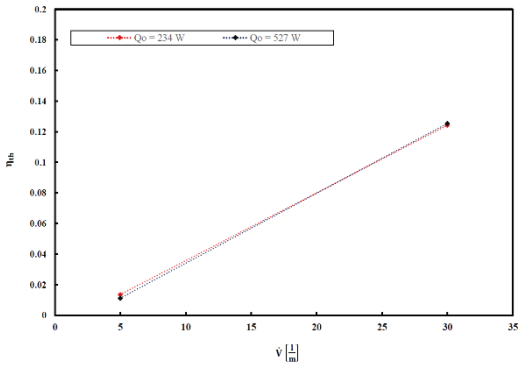


Figura 7. Rendimiento térmico en estado estable del medio poroso en función del calor removido por el aire al pasar por el medio poroso ($Q_{arrastre}$) y la potencia suministrada por el HoSIER (Q_0), (b).

Para determinar el rendimiento térmico del absorbedor se realizó el cálculo a partir del calor transferido por el medio poroso al fluido de trabajo ($Q_{arrastre}$) y la potencia radiativa proveniente del HoSIER que llega a su cara frontal. Por lo tanto, la eficiencia térmica quedo definida como lo indica la ecuación (1).

$$\eta_{th} = Q_{arrastre} / Q_0 \text{ ---------- (1)}$$

En razón de que el reactor se encuentra aún en fase de instrumentación, no fue posible obtener lecturas presión en su interior. Por lo tanto, el cálculo preliminar del calor transferido al gas de arrastre por el medio poroso, se obtuvo a partir de las propiedades termo-físicas a presión constante, el gasto y la diferencia de temperaturas del aire (ecuación 2).

$$Q_{arrastre} = (\text{Flujo másico})\, C_p\, \Delta T \text{ ---------- (2)}$$

La potencia incidente (Q_0) proveniente del HoSIER se calculó a partir de la irradiación solar medida durante los experimentos, el porcentaje de apertura del atenuador y la potencia ideal obtenida de las simulaciones de trazo de rayos del HoSIER en el reactor. La cual considero la obstrucción de componentes estructurales del reactor y las propiedades ópticas de la ventana [7]. Para distribuir de forma más homogénea la radiación solar concentrada en la cara frontal del medio poroso, en el reactor se desplazó en el eje focal del HoSIER 0.05 m; quedando con un área efectiva del flujo radiativo concentrado de 0.15 m de diámetro a un 95 % de la potencia. Además, dentro de los cálculos del (Q_0) se consideró un porcentaje reducción debido a la suciedad de los componentes ópticos del HoSIER.

De la potencia que llega del HoSIER al reactor la energía que no es trasferida al gas de arrastre se asume que se pierde en la cara frontal del medio poroso por la reflexión de una fracción de la potencia radiativa incidente, por perdidas por emisión, por conducción entre las paredes laterales del absorbedor y el aislante térmico.

Por otro lado, en la figura 7 se muestra el rendimiento térmico en estado estable del medio poroso al transferir calor al gas de arrastre. Se observa como la eficiencia térmica aumenta con el gasto para las dos potencias utilizadas. Lo anterior, se justifica ya que a gastos más bajos a través del absorbedor implican menores coeficientes de transferencia de calor convectivo y menos calor transferido por convección a otras zonas del medio poroso. La experimentación tuvo una duración de tres horas y media y se efectuó el día 18 de mayo del 2017 (figura 8).

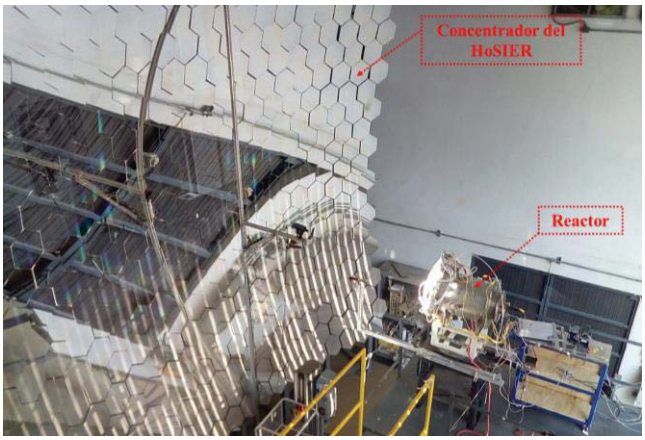


Figura 8. Reactor solar en la prueba experimental y montado en la mesa del HoSIER.

V. CONCLUSIONES

En el trabajo se presentaron resultados de la caracterización de un receptor volumétrico poroso, que permitió validar la operación del reactor solar con el HoSIER y al mismo tiempo

obtener información para el análisis y comprensión experimental de los componentes y condiciones de operación de todo el sistema.

Las mediciones de temperatura del medio poroso y el gas de arrastre demostraron que las mayores eficiencias térmicas se obtuvieron a valores de gasto más grandes. Es decir, que cuando se incrementaba el gasto de gas con una potencia radiativa fija, la convección tomaba más importancia, ya que pasaba a ser el mecanismo principal que transfiere energía calorífica en más zonas del medio poroso, favoreciendo así el llamado efecto volumétrico.

Debido a la etapa de desarrollo que se encuentra el reactor se realizó un cálculo preliminar del calor removido por el gas, en razón que todavía no se pueden obtener las entalpias en virtud de que no se realizaron medidas de presión. Una vez colocado el sensor de presión correspondiente se procederá a realizar un cálculo más detallado.

A partir de estos resultados y de la experiencia ganada en la operación; se incluirán en futuras pruebas modificaciones que permitan distribuir mejor el gasto de gas por el medio poroso y con esto encontrar las condiciones de operación óptimas para favorecer el efecto volumétrico, al reducir el gradiente térmico entre la cara frontal y posterior del medio poroso.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del Fondo SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 10, con título: “COMBUSTIBLES SOLARES Y PROCESOS INDUSTRIALES”, por medio del cual fue posible desarrollar la investigación y apoyar la formación de recursos humanos a nivel posgrado. Carlos E. Arreola Ramos y Juan Omar del Valle Barrera agradecen el apoyo de CONACYT a través de becas de posgrado. Los autores agradecen al Dr. Ricardo A. Pérez Enciso por su implementación del HoSIER en el software Soltrace, utilizada en las simulaciones presentadas en este trabajo.

REFERENCIAS

[1] Ngoh S.K., Njomob D. (2012). An overview of hydrogen gas production from solar energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 16, pp. 6782- 6792.

[2] Gomez-Garcia F., González-Aguilar J., Olalde G., Romero M. (2016). Thermal and hydrodynamic behavior of ceramic volumetric absorbers for central receiver solar power plants: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 57, pp. 648–658.

[3] Agrafiotis CC, Mavroidis I, Konstandopoulos AG, Hoffschmidt B, Stobbe P, Romero M, (2007). Evaluation of porous silicon carbide monolithic honey combs as volumetric receivers/collectors of concentrated solar radiation. SolEnergy Mater Sol Cells 2007, Vol. 91, p. 474–88.

[4] Becker M., Fend T., Hoffschmidt B., Pitz-Paal R., Reutter O., Stamatov V., Steven M., Trimis D. (2006) . Theoretical and numerical investigation of flow stability in porous materials applied as volumetric solar receivers. Solar Energy Vol. 80, p.1241–1248.

[5] Riveros-Rosas D., Herrera-Vázquez J., Pérez-Rábago C. A., Arancibia-Bulnes C. A., Vázquez-Montiel S., Sánchez-González M., Granados-Agustín F., Jaramillo O. A., Estrada C. A. (2010). Optical Design of a High Radiative Flux Solar Furnace for Mexico. Solar Energy Vol. 84, pp. 792–800.

[6] R. Pitz-Paal. (1997). Experimental and numerical evaluation of the performance and flow stability of different types of open volumetric absorbers under non-homogeneous irradiation. Solar Energy 60, 135-150.

[7] Pérez Enciso R. (2015). Caracterización óptica y térmica del horno solar del IER. Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México.

Rocío pirolítico ultrasónico como técnica para la fabricación de películas conductoras transparentes

G. Báez Estrada*, R.T. Hernández López, I. Hernández Pérez, A. Martínez Jiménez
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana - Unidad Azcapotzalco
Ciudad de México, México
Correo: gs.b.e90@gmail.com*

***Resumen*— Las películas conductoras transparentes, son materiales con alta relevancia en la tecnología moderna. En este trabajo, se buscó realizar este tipo de materiales por medio de la técnica del rocío pirolítico ultrasónico. Se realizaron películas basadas en matrices de ZnO, Al_2O3 y TiO_2, todas dopadas con Cobre; las películas se realizaron a dos temperaturas de depósito distintas y dos concentraciones de dopante diferentes. Se realizaron pruebas para determinar sus propiedades ópticas, eléctricas y se observaron sus características microestructurales. Las pruebas ópticas demostraron que los materiales son altamente transparentes en la región infrarroja-visible, volviéndose opacas al alejarse de estas regiones; también se observaron fenómenos ópticos distintos como fotoluminiscencia. Las pruebas eléctricas permitieron obtener diversas propiedades eléctricas de los materiales tales como la conductividad; sin embargo, las pruebas no fueron concluyentes para las muestras basadas en TiO_2. Finalmente, al realizar las pruebas microestructurales se pudo medir el tamaño de grano promedio, así como su altura y observar su forma; también se pudo medir el grosor de la película.**

***Keywords*—Conductores Transparentes; Rocío Pirolítico Ultrasónico.**

I. INTRODUCCIÓN

Las películas conductoras transparentes (o TCFs por sus siglas en inglés) son materiales que tal como su nombre indica, se aplican como películas delgadas, son conductores eléctricos y son transparentes a cierta parte del espectro electromagnético; estas características hacen que estos materiales sean extremadamente útiles en la optoelectrónica. Las TCFs se usan en aplicaciones diversas: acopladores y sensores opto electrónicos, barreras de calor, celdas solares, iluminación, filtros ópticos, etc. Entre las aplicaciones más comerciales, actualmente se encuentran las pantallas de cristal líquido, OLEDs, pantallas táctiles y celdas solares; estas aplicaciones encuentran uso en muy diversos dispositivos de uso común y diario y por ello han visto un auge en su investigación. [1][2][3].

La teoría básica que rige a los TCFs es la teoría de los semiconductores. Al modificar los materiales semiconductores, se puede controlar las propiedades eléctricas del material, entre ellas la banda prohibida o gap. El gap es de importancia en este tema ya que es el principal parámetro que controla las regiones de transparencia del material semiconductor.

Los materiales de tipo óxidos conductores transparentes (TCO) son donde más desarrollo se ha tenido en la tecnología de TCFs. Los TCO se crean haciendo que los cristales de la película crezcan directamente sobre el sustrato a recubrir. Los cristales del óxido se dopan con algún elemento especifico y generalmente se aplica un tratamiento que permite controlar la estructura cristalina. El material que más se ha usado en la industria desde su descubrimiento, es el óxido de indio dopado con estaño (ITO) debido a sus propiedades superiores; sin embargo, se desea cambiar esto ya que no es un material sustentable [2][3][4]. Como los TCO se hacen crecer en el sustrato, existen muchas técnicas que pueden hacer crecer los cristales en el sustrato; sin embargo, se desean solo aquellas en las que se pueda controlar finamente el grosor y calidad de las capas. La técnica de interés en este trabajo es la técnica del rocío pirolítico ultrasónico (RPU), la cual garantiza buen control no solo de la calidad del material usado, sino también de la calidad de la película y es una técnica versátil y escalable. La técnica de RPU es una técnica basada en CVD que consiste en depositar una solución en forma de un rocío generado por ondas de frecuencia ultrasónica sobre un sustrato a una temperatura determinada de manera que la solución precursora se convierta en el compuesto deseado por medio de una reacción de pirólisis. Esta técnica es la unión de la técnica de rocío pirolítico usada por primera vez por Chamberlin y Skarman en 1966 [5] y la técnica de rocío ultrasónico aplicada por primera vez por Robert Lang en 1961 [6].

En este trabajo se buscó fabricar TCFs por medio del método de RPU, las películas que se fabricaron fueron depositadas en un sustrato de vidrio Corning® y se basaron en matrices de: Óxido de Titanio (TiO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3) y Óxido de Zinc (ZnO) y todas fueron dopadas con Cobre. Se eligio dopar con Cobre las matrices, ya que se ha encontrado que las TCFs con este elemento son semiconductores de tipo-p y se requiere más investigación sobre estos [3][7][8]. Se hicieron películas con concentraciones de 10% y 5% de peso de Cobre con respecto al peso de las matrices precursoras y también se hicieron películas a dos temperaturas de deposición distintas: 450° y 550°C.

Se realizaron distintas pruebas para caracterizar la composición, propiedades eléctricas y propiedades ópticas de las distintas películas. Las pruebas realizadas fueron:

- Perfilometría y Microscopía de Fuerza Atómica.
- Pruebas de Transmitancia Óptica UV-Vis y FT-IR, así como también prueba de Fotoluminiscencia.
- Medición de Efecto Hall para obtener las propiedades eléctricas.

II. Metodología Experimental

El desarrollo experimental en general consistió en realizar soluciones orgánicas precursoras, las cuales fueron depositadas en un sustrato por medio de la técnica del rocío pirolítico ultrasónico. A las muestras se les hicieron pruebas para obtener propiedades: eléctricas, ópticas y de composición.

A. Rocío Pirolítico Ultrasónico

Las soluciones precursoras de zinc, aluminio, titanio y cobre, se crearon usando acetilacetonatos metálicos, estos se encuentran en fase solida así que para realizar los depósitos se necesitaba un disolvente orgánico. Se eligió como disolvente: N,N-Dimetilformamida anhídrida al 99.8% SIGMA-ALDRICH®; esta sustancia se eligió por ser buen disolvente para los acetilacetonatos. Debido a la incertidumbre de los posibles resultados, primero se hicieron pruebas preliminares y se determinó que se harían muestras con depósitos de Cobre a concentraciones de 10% y 5% de dopante, a dos temperaturas de depósito y se prepararían 20 mL de solución para cada solución precursora.

Las soluciones se prepararon mezclando la dimetilformamida con los distintos acetilacetonatos: Acetilacetonato de Aluminio Reagent Plus al 99\% SIGMA-ALDRICH® (ACAC-Al) para preparar las soluciones precursoras para Al2O3; Acetilacetonato de Zinc ALDRICH® (ACAC-Zn) para las soluciones precursoras para ZnO y Oxiacetilacetonato de Titanio (IV) al 90% (ACAC-Ti) para las soluciones precursoras para TiO2. Finalmente, para realizar el dopaje, se utilizó Acetilacetonato de Cobre de la marca Alfa® ÆSAR® (ACAC-Cu) en concentraciones de 10% y 5% en peso con respecto a los otros acetilacetonatos.

Ya con las soluciones precursoras listas, se procedió a realizar el RPU sobre sustratos de vidrio Corning® El equipo utilizado posee distintos componentes, tal como se aprecia en la Fig. 1, estos componentes son:

- Parrilla de Calentamiento: Una caja de acero en la cual se encuentran resistencias de calentamiento aisladas eléctricamente del exterior, las aperturas de la caja se encuentran aisladas con cemento refractario. Para establecer la homogeneidad de la temperatura, las resistencias calientan un baño de estaño hasta el punto de fusión. La temperatura se encuentra regulada por un termopar tipo K y un circuito eléctrico.
- Nebulizadores: Humidificadores Ultrasónicos clínicos que operan a una frecuencia de 900 khz y se encuentran protegidos de los gases de la cámara por medio de papel aluminio.
- Sistema de Arrastre: Se usa una boquilla de nylon Nylamid® para acoplar recipientes HDPE con una manguera para gas y con una manguera corrugada de uso clínico. La manguera corrugada se acopla a una boquilla de cuarzo por la cual saldrá el rocío. La manguera para gas se conecta a un flujómetro el cual tiene como entrada en este caso una bomba de aire.
- Sistema de Control de Rocío: Se usa un sistema de dos ejes y dos motores controlados por una palanca para poder desplazar la boquilla adentro de la cámara.

El procedimiento que se siguió para realizar el deposito consistió en primero calentar la parrilla a la temperatura deseada (450° y 550°C). Después se colocó el sustrato a un costado de la parrilla para obtener un calentamiento lento y evitar un choque térmico que lo rompiese. Se colocó la solución precursora a usar en un contenedor de HDPE en el nebulizador. Se colocó el sistema de arrastre a dos contenedores en dos nebulizadores y se unieron los escapes a una unión en "Y" antes de una boquilla de cuarzo; uno de los contenedores tenía la solución a usar y el otro, agua. Se decidió usar agua en la mezcla debido a un estudio donde se observó que las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas podrían mejorar usando agua [9]. Se realizó el depósito de las soluciones durante cinco minutos al activar los nebulizadores y dejar fluir el gas de arrastre. Pasado el tiempo de depósito, se desactivaron los nebulizadores mas no el gas para que el sistema se purgara durante un minuto. Finalmente se colocó la muestra al costado de la parrilla para dejarla enfriar durante un minuto y se sacó del equipo después.

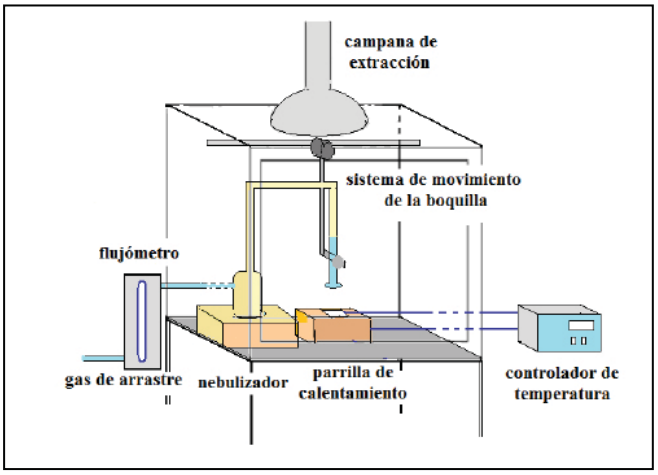


Fig. 1. Esquema básico del equipo para RPU.

B. Caracterización de las muestras

Se realizó la medición de espesores de las películas con un perfilómetro DekTak[3]. Para medir el grosor de las películas, se necesitaba una región que tuviese un escalón entre una región con película y una sin película; para poder obtener ese escalón, se enmascararon secciones cuadradas con cinta Kapton® de DuPont™ y los sustratos fueron sumergidos en ácidos, con ello el lado sin enmascarar perdió la película depositada. Para las muestras de Al_2O_3 se usó H_2SO_4 caliente y para las muestras de ZnO se usó HCl. Las muestras de TiO_2 demostraron ser resistentes a todas las combinaciones de ácidos utilizadas y las películas no fueron eliminadas; el único ácido que no fue utilizado fue HF debido a que este ácido corroería el sustrato de vidrio. Debido a la dificultad encontrada con las muestras de TiO_2 se tuvo que volver a realizar el depósito, pero ahora enmascarando una sección del sustrato usando otro vidrio encima. Finalmente, con base en el perfil obtenido con el perfilómetro, se promedió una región por arriba del escalón y se comparó con el promedio de una región por debajo del escalón; esto dio el valor promedio del espesor de la película en esa región. Este procedimiento se realizó varias veces por muestra en distintas regiones, para poder obtener el espesor general de la película.

Para medir las propiedades eléctricas de las distintas muestras se utilizó un sistema de medición de efecto Hall, ECOPIA HMS-3000, el cual utiliza el método Van der Pauw y un par imanes permanentes de intensidad 0.55 T. Para poder medir las muestras en el equipo, se cortaron cuadrados de 1cm*1cm de las muestras y se les coloco soldadura de Indio puro en las cuatro esquinas como contacto óhmico. De manera individual, las muestras se colocaron en un portamuestras del dispositivo de manera que la película quedase arriba y se soldaron a pequeños alambres del portamuestras. Para evitar que la muestra exhibiese alguna forma de fotoconductividad en caso de existir, la muestra y el portamuestras fueron envueltos en cinta de teflón para que no llegase luz a la película. Ya con la muestra preparada y montada, el portamuestras se colocó en la cámara de medición del equipo y se introdujo en el sistema el valor del espesor promedio. El equipo a aplicar el método Van der Pauw alternando entre los distintos contactos. Después de la primera medición, se introdujo el par de imanes en la cámara de medición y el equipo volvió a medir el voltaje inducido al aplicar una corriente. Se colocó el par de imanes con la polaridad invertida y se volvió a hacer una medición. Con este grupo de mediciones se pudieron obtener algunas propiedades eléctricas de las muestras; se repitió el procedimiento, pero usando corrientes distintas y se sacaron los valores promedio de concentración de portadores de carga de hoja, coeficiente Hall, magnetoresistencia y resistencia eléctrica de hoja.

Para medir la respuesta óptica de las muestras en la región visible y ultravioleta, se usó un Espectrofotómetro UV-Visible Cary 1G el cual posee un rango de operación de $190 nm a 900 nm. El dispositivo paso un haz de luz proveniente de sus lámparas por un monocromador y luego lo separo en dos haces. Uno de los haces se hizo pasar por una muestra testigo (vidrio Corning® sin película) y el otro por la muestra a analizar. Con el espectrofotómetro se hicieron mediciones de porcentaje de transmitancia cada nanómetro desde 190 nm hasta 900 nm y con este valor se calcularon: absorbancia, coeficiente de absorción y la energía del Gap Óptico.

Se usó un espectrómetro de transformada de Fourier "Frontier FT-IR" para medir la transmitancia óptica de las muestras en una parte del espectro infrarrojo. Antes de realizar las mediciones, se procedió a hacer una calibración para compensar la absorción de luz infrarroja por parte de moléculas de agua y partículas en el aire; esto debido a la actividad que presentan dichas moléculas en esta región del espectro electromagnético. Ya con la información en bruto obtenida, se realizó una transformada de Fourier a todos los datos y con ello se obtuvo el espectro de transmitancia para los distintos números de onda desde 400 hasta 4000 cm^{-1} cada 1 cm^{-1}.

Para ver si existía fotoluminiscencia en las películas, se utilizó un Espectrofotómetro de Fluorescencia Cary Eclipse el cual posee un rango de operación de 190 [nm] a 900 [nm]. El dispositivo pasa dos haces de luz: uno se mide como referencia y el otro se hace pasar por un monocromador. El haz que sale del monocromador choca contra la muestra y con ayuda de otro monocromador y sensores, se mide la luz emitida en un ángulo de 90° del haz incidente. El dispositivo se usó de dos formas para obtener dos espectros distintos: excitación y emisión.

Para observar la estructura de las películas y el tamaño de las partículas se usó un Microscopio de Fuerza Atómica MultiMode™ de la marca Bruker. Se realizaron escaneos por piqueteo (tapping) para evitar que se degradaran las puntas de medición debido a la dureza de los materiales. Las muestras se cortaron a un tamaño 1cm*1cm y se pegaron a un disco magnetizado con cinta adhesiva doble cara para después colocarse en el equipo. Para realizar las observaciones, primero se hicieron mediciones de baja resolución para buscar zonas de interés y comprobar el estado del equipo. Con el equipo en estado óptimo y con una zona de interés enfocada, se inició un escaneo a alta resolución cuidando la velocidad y el estado del equipo.

III. Resultados y Discusión

Después de realizar la perfilometría en las muestras y promediar los valores se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 1. Espesores de las películas.

Material	Temperatura [°C]	Concentración [%]	Espesor [nm]
ZnO	450	5	171.2448
		10	103.9712
	550	5	269.8307
		10	353.0409
Al_2O_3	450	5	292.1887
		10	351.7519
	550	5	104.2166
		10	331.7824
TiO_2	450	5	16.7264
		10	16.4639
	550	5	23.9947
		10	26.1831

Tabla 2. Propiedades eléctricas medidas de las películas.

Material	Temperatura [°C]	Concentración [%]	Concentración de Hoja x10^7 [cm^{-2}]	Coeficiente Hall x10^4 [cm^3C^{-1}]	Magnetoresistencia [MΩ]	Resistencia de Hoja [GΩ]
ZnO	450	5	-319.9500	15.5483	238.8666	1.2606
		10	-736.4633	6.7731	233.4000	2.3587
	550	5	-356.2023	231.6890	2447.9888	715.5621
		10	9.2511	470.9878	2897.8111	4.954
Al_2O_3	450	5	-440.3850	99.4337	2146.0666	7.1226
		10	336.9100	59.1240	472.6333	46.2081
	550	5	-89.9125	11.8870	467.5750	64.9965
		10	350.8200	120.1383	3408.3333	4.3046

Tabla 3. Propiedades eléctricas calculadas de las películas.

Material	Temperatura [°C]	Concentración [%]	Resistividad x10^3 [Ω cm]	Conductividad x10^{-6} [S/m]	Movilidad de portadores de carga [cm^2 $(V\ s)^{-1}$]	Densidad de Portadores de Carga x10^{12}[cm^{-3}]
ZnO	450	5	21.5875	4632.3046	1.5475	186.8378
		10	24.8048	4031.4785	0.35524	708.3340
	550	5	19308.0618	5.1792	2.4488 x10^{-3}	132.0093
		10	174.8969	571.7653	13.6188	2.6204
Al_2O_3	450	5	208.1133	480.5074	0.19899	150.7194
		10	1519.8547	65.7958	42.8756 x10^{-3}	95.7806
	550	5	677.3718	147.6294	0.1068	86.2746
		10	142.8197	700.1837	0.4133	105.7380

Se observa que para las muestras de ZnO y TiO_2 el espesor aumenta al incrementar la temperatura del depósito, mientras que para las muestras de Al_2O_3 se observa lo contrario. Para relacionar las concentraciones con el espesor se requerirían más datos para obtener alguna relación definitiva.

Se midieron distintas propiedades eléctricas de los materiales con el equipo de mediciones Hall ECOPIA; sin embargo, el medidor requería un mínimo de 100 nm de espesor para obtener mediciones apropiadas. Debido al espesor tan delgado de las películas de TiO_2 no se pudo obtener ninguna lectura estable por parte del dispositivo, solamente se concluyó que estas películas si poseían conductividad eléctrica sin tener un valor especifico. Los valores promedio de las propiedades eléctricas medidas se muestran en la tabla 2. Con base en la información de la tabla anterior, se puede ver que casi todos los materiales arrojaron valores negativos para la concentración de hoja, esto nos indica que estos materiales son semiconductores tipo-n, mientras que los que tienen signo positivo son semiconductores tipo-p; sin embargo, dado los bajos voltajes que el dispositivo maneja, esta información podría no ser del todo correcta. Utilizando los valores de los espesores y de las propiedades eléctricas medidas, se pudieron calcular otras propiedades eléctricas las cuales son mostradas en la tabla 3. Al observar los resultados, se puede ver que la muestra de ZnO con 5% de Cu y depositada a 550 °C tiene la peor conductividad seguida por la muestra de Al_2O_3 con 10% de Cu y depositada a 450 °C; esto puede ser explicado por su baja movilidad de portadores de carga.

Después de realizar la espectrofotometría UV-Vis, se obtuvieron los espectros de Transmisión para las distintas muestras, estas se muestran en las figs. 2, 3 y 4. En todos los espectros, al acercarse a regiones con longitud de onda en la región ultravioleta media (MUV) los valores de transmitancia crecen y superaron el 100%, debido a esto, se normalizaron estos valores a 100%.

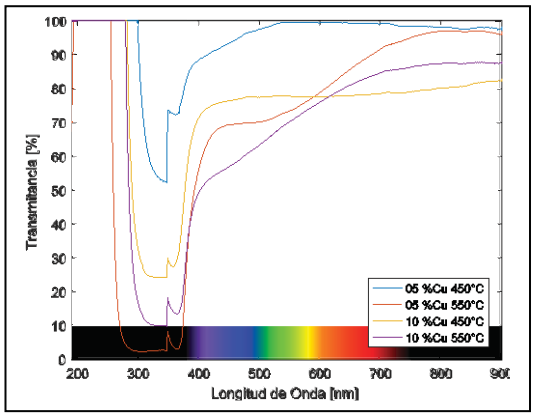


Fig. 2. Espectros de Transmisión UV-Vis para las películas de ZnO.

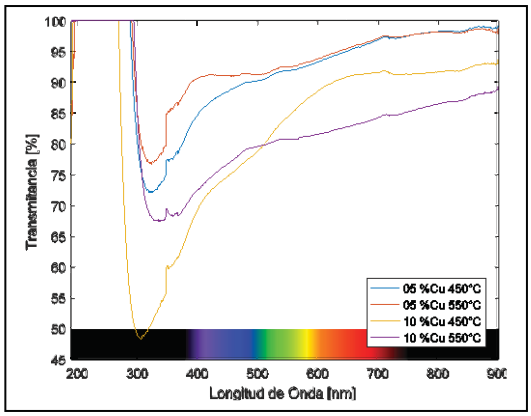


Fig. 3. Espectros de Transmisión UV-Vis para las películas de Al_2O_3.

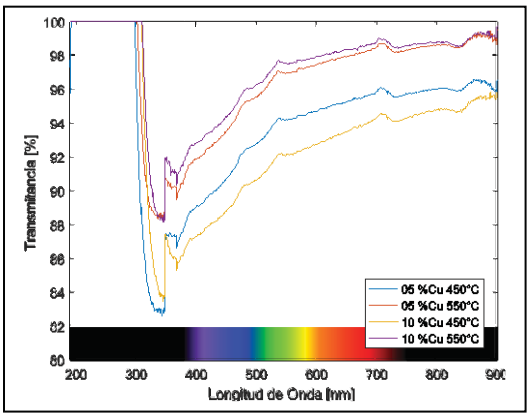


Fig. 4. Espectros de Transmisión UV-Vis para las películas de TiO_2.

Tabla 4. Calculo del Gap óptico de las películas.

Materiales	Temperatura [°C]	Concentración [%]	Valor del Gap Optico [eV]
ZnO	450	5	2.4337
		10	2.2770
	550	5	2.6529
		10	2.4795
Al_2O_3	450	5	1.8395
		10	1.3028
	550	5	1.7781
		10	0.0392
TiO_2	450	5	0.4313
		10	0.8181
	550	5	1.0679
		10	1.5000

En las gráficas anteriores se observa la existencia de curvas características causadas por la existencia de plasmones superficiales, esto se puede ver en: la región infrarroja de la muestra de ZnO con 5% de Cu depositada a 450°C, la región infrarroja de todas las muestras de Al_2O_3, en la región verde de la muestra de Al_2O_3 con 5% de Cu depositada a 550°C y en la región infrarroja de las muestras de TiO_2 y en las regiones amarillo-verde de estas mismas muestras. Se observa en las gráficas que las curvas no suben de manera súbita por lo que la banda electrónica es indirecta y se requirió hacer interpolaciones para obtener el valor del gap óptico. Se calculó el coeficiente de absorción de los materiales y con ello se realizaron graficas Tauc para obtener el valor del Gap Óptico al comparar $(\alpha^{1/2})$ contra $(\hbar\omega)$; el valor de ½ se usó debido a que se trató la banda como indirecta. Los valores del gap se presentan en la tabla 4 y se observa que los valores no son grandes, lo cual nos indica que las películas son semiconductoras y deberían ser semiconductores; sin embargo, al observar las pendientes en las gráficas, se ve que también se requiere energía de fonones para realizar la transición electrónica, esto nos indica que los valores calculados del gap óptico deben ser distintos a las del gap electrónico.

Al realizar la espectroscopia de transformada de Fourier, se obtuvieron los espectros de transmitancia en parte de la región infrarroja de las muestras, esta información se presenta en las figs. 5, 6 y 7. Se observan picos similares a los de una resonancia de plasmon en todos los espectros.

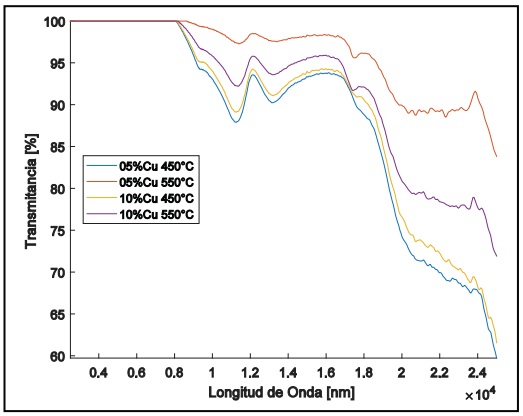


Fig. 5. Espectros de Transmisión FTIR para las películas de ZnO.

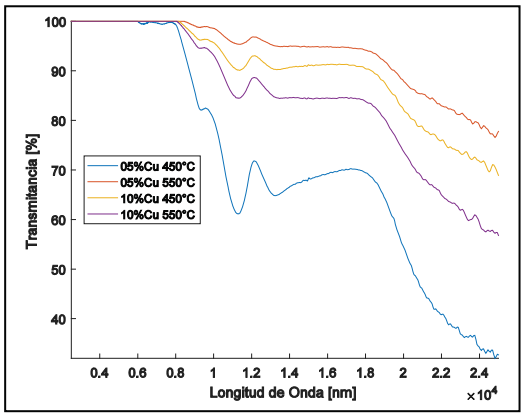


Fig. 6. Espectros de Transmisión FTIR para las películas de Al_2O_3.

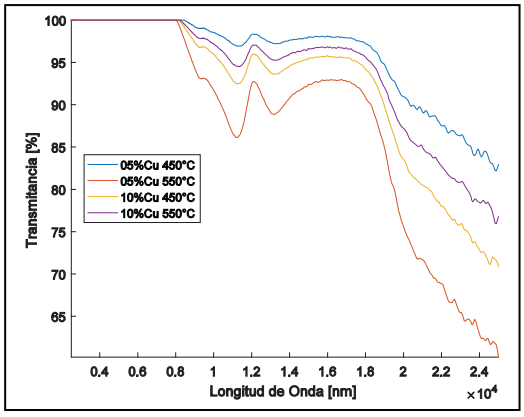


Fig. 7. Espectros de Transmisión FTIR para las películas de TiO_2.

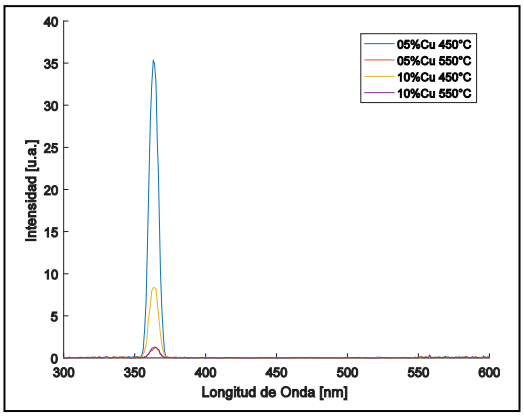


Fig. 8. Espectro de Excitación de las películas de ZnO.

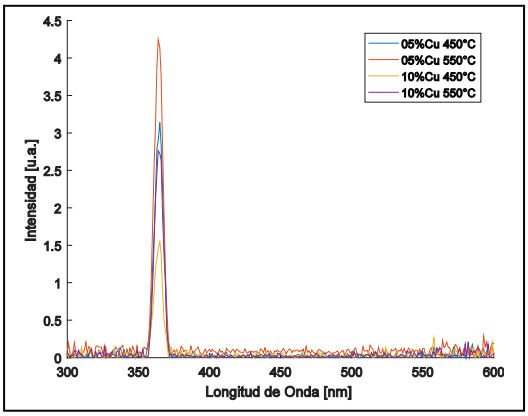


Fig. 9. Espectro de Excitación de las películas de Al_2O_3.

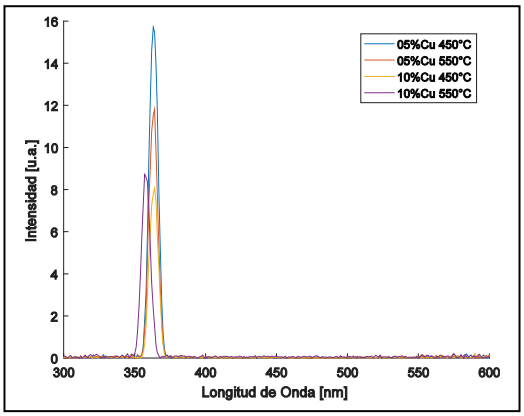


Fig. 10. Espectro de Excitación de las películas de TiO_2.

Se usó el Espectrofotómetro de Fluorescencia para obtener los espectros de emisión y excitación. Se fijó el valor del monocromador del sensor en 365 nm para obtener los espectros de excitación, estos se presentan en las figs. 8, 9 y 10. Se observa que los espectros de excitación tienen picos en longitudes de onda cercanas a la seleccionada en el monocromador.

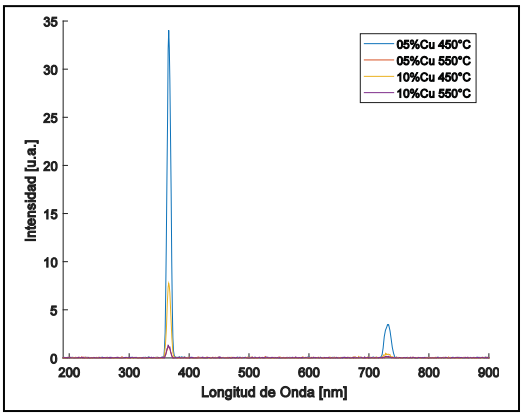


Fig. 11. Espectro de Emisión de las películas de ZnO.

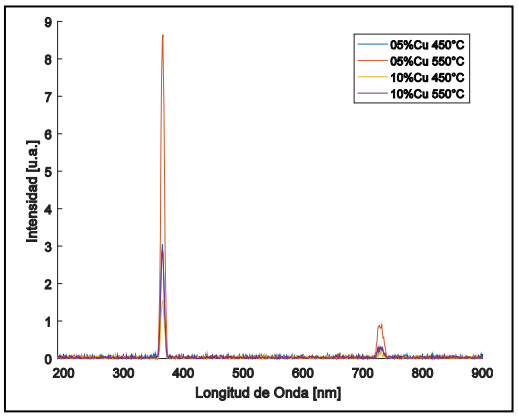


Fig. 12. Espectro de Emisión de las películas de Al_2O_3.

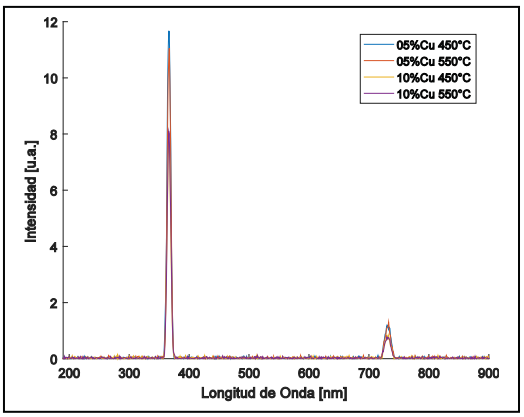


Fig. 13. Espectro de Emisión de las películas de TiO_2.

Para obtener los espectros de emisión se fijó el monocromador del haz de luz incidente en 365 nm; estos espectros se muestran en las figs. 11, 12 y 13. Se observa que existen picos en longitudes de onda cercana a la de la luz incidente y también existen picos de menor intensidad aproximadamente al doble de longitud de onda de los picos de mayor intensidad.

Ahora se presentan las imágenes obtenidas al realizar la microscopia de fuerza atómica sobre las muestras en las figs. 14 a 25.

Se observa como las muestras de ZnO presentan granos relativamente uniformes y pequeños en general. Si se toma la figura 14 como base, podemos ver que, al aumentar la temperatura, disminuye el número de granos, pero aumentan de tamaño considerablemente. Si se aumenta la concentración de Cu, se ve que los granos se hacen un poco más uniformes y comienzan a apelmazarse. Finalmente, en la figura 17, el apelmazamiento es tanto que no se distinguen fácilmente granos individuales.

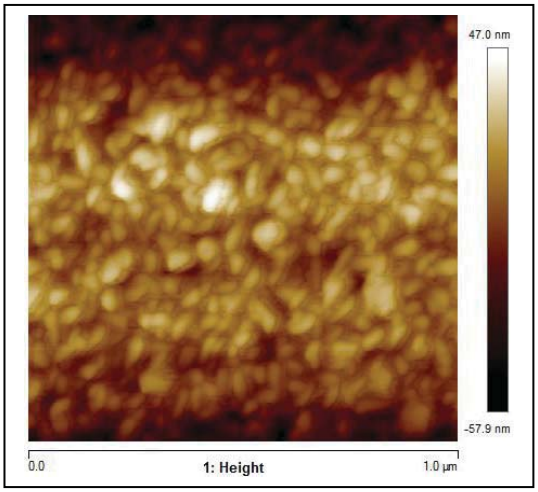


Fig. 14. AFM de película de ZnO con 5% de Cu depositada a 450°C.

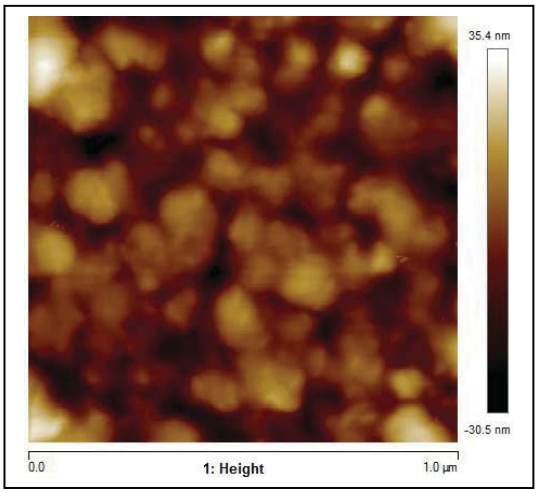


Fig. 15. AFM de película de ZnO con 5% de Cu depositada a 550°C.

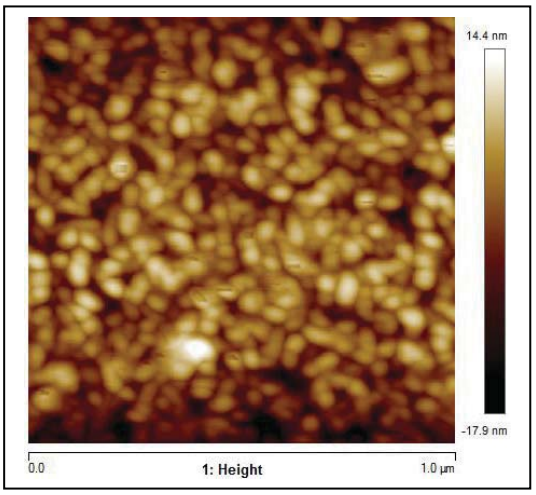


Fig. 16. AFM de película de ZnO con 10% de Cu depositada a 450°C.

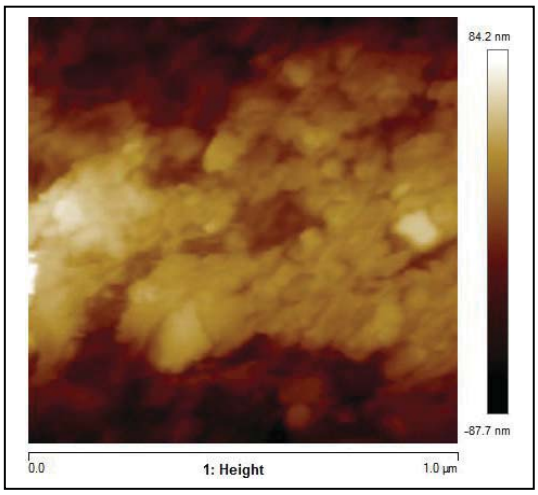


Fig. 17. AFM de película de ZnO con 10% de Cu depositada a 550°C.

En las muestras de Al_2O_3 se observan granos dispersos y de forma irregular. Al aumentar la concentración, aumenta el número de granos en general. Al incrementar la temperatura muchos granos pequeños desaparecen y solo quedan granos ligeramente más grandes que están dispersos en la superficie.

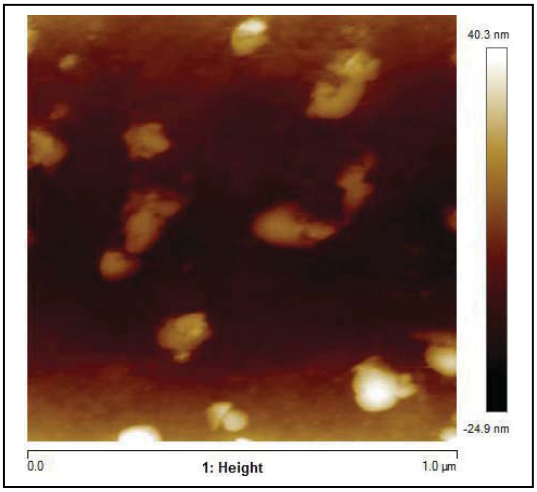


Fig. 18. AFM de película de Al_2O_3 con 5% de Cu depositada a 450°C.

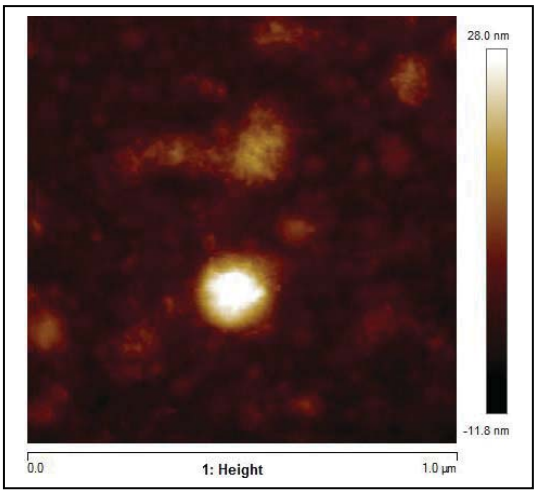


Fig. 19. AFM de película de Al_2O_3 con 5% de Cu depositada a 550°C.

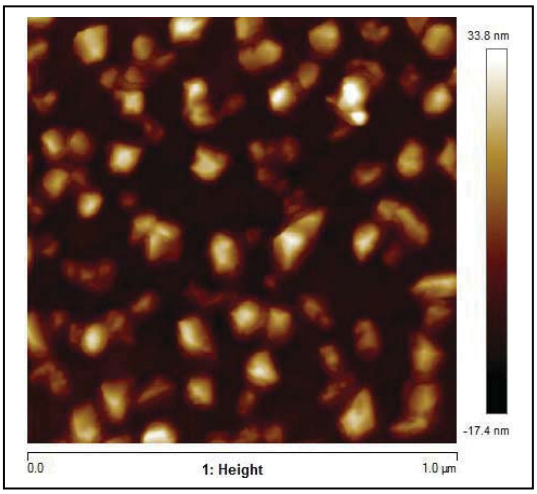


Fig. 20. AFM de película de Al_2O_3 con 10% de Cu depositada a 450°C.

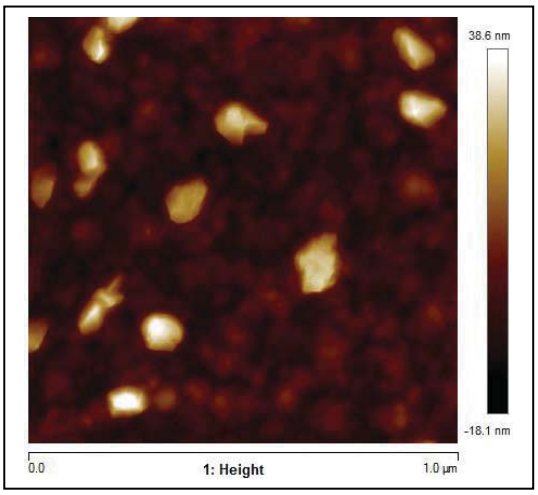


Fig. 21. AFM de película de Al_2O_3 con 10% de Cu depositada a 550°C.

Las películas de TiO_2 muestran en general, la aparición de crecimiento dendrítico y crecimiento de granos un poco más uniformes por encima de las dendritas. En la fig. 22 las dendritas son muy uniformes y hay pocos granos regulares. Al aumentar la temperatura, las dendritas son muy marcadas e irregulares y hay más granos regulares. Al aumentar la concentración de Cu se nota el crecimiento de granos regulares de manera muy marcada por encima de las dendritas.

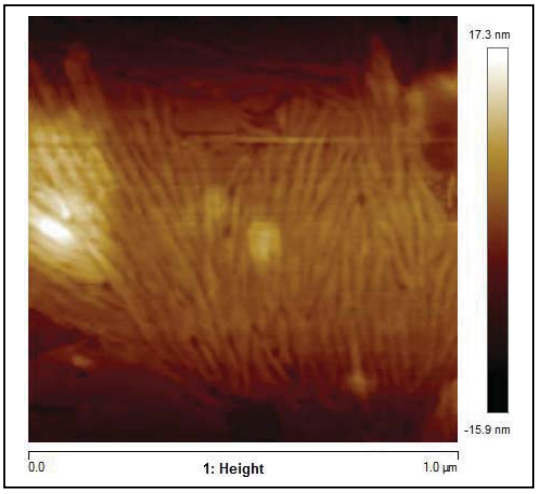


Fig. 22. AFM de película de TiO_2 con 5% de Cu depositada a 450°C.

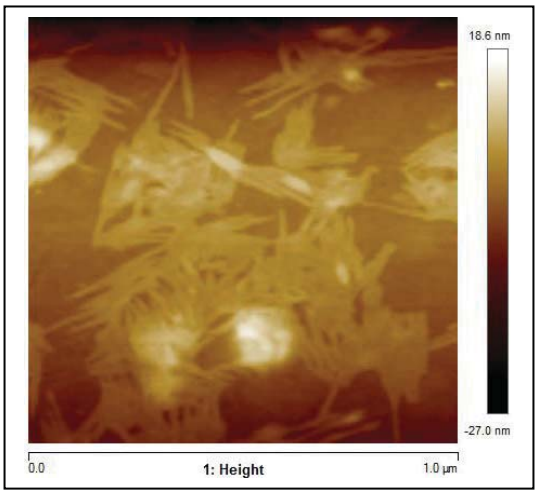


Fig. 23. AFM de película de TiO_2 con 5% de Cu depositada a 550°C.

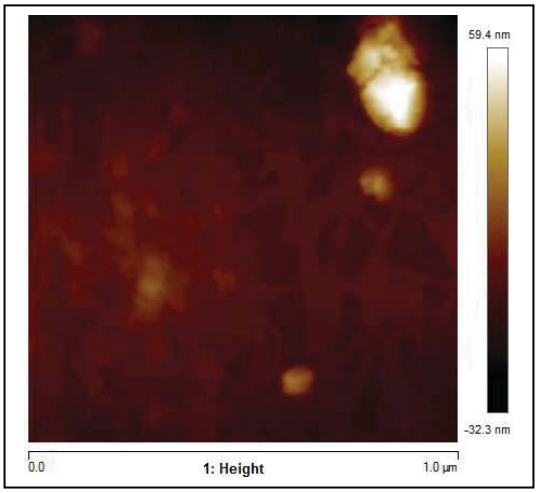


Fig. 24. AFM de película de TiO_2 con 10% de Cu depositada a 450°C.

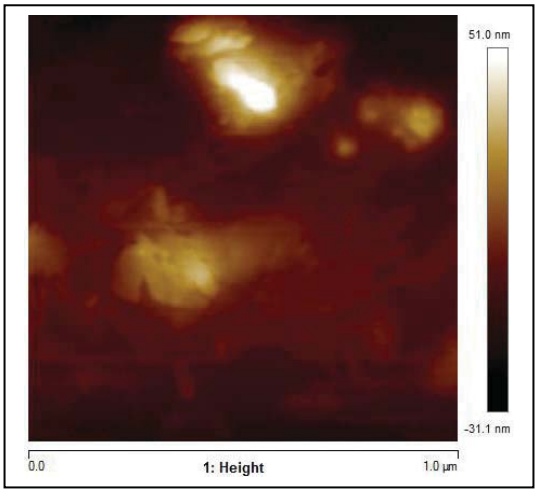


Fig. 25. AFM de película de TiO_2 con 10% de Cu depositada a 550°C.

Al analizar la información obtenida, se pudieron también calcular los tamaños de grano promedio, densidad y altura.

Tabla 5. Propiedades granulares de las películas.

Muestra	Temperatura [°C]	Concentración [%]	Densidad [μm^{-2}]	Altura de grano [nm]	Diámetro de grano [nm]
ZnO	450	5	109.148	12.81	42.763
		10	78	7.292	48.302
	550	5	24	17.109	77.526
		10	17	18.668	101.448
Al_2O_3	450	5	17.833	24.859	97.991
		10	13	29.47	79.294
	550	5	34	31.224	59.42
		10	11.463	15.705	68.509
TiO_2	450	5	2	5.464	68.953
		10	4	32.462	105.521
	550	5	6	9.128	77.851
		10	3	39.69	224.511

IV. Conclusiones

Al finalizar este trabajo, se lograron fabricar Películas Conductoras Transparentes por medio de la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico y se pudieron obtener algunas de sus propiedades. Se pudieron obtener: la conductividad eléctrica, transmitancia óptica en: partes de las regiones infrarrojas, toda la región visible y parte de la región ultravioleta, se pudieron obtener los grosores de las películas y se observó la composición cristalina.

Por medio de la perfilometría, se pudieron obtener los grosores de las películas. Las muestras de ZnO y Al_2O_3 tenían grosores en el orden de cientos de nanómetros, mientras que las de TiO_2 eran de un orden más bajo de espesor

La caracterización eléctrica de las muestras, demostró que todas las películas poseían conductividad eléctrica. Para las muestras de ZnO y Al_2O_3 se pudieron obtener valores exactos, mientras que para las muestras de TiO_2 no se pudieron obtener valores exactos. Si bien se requerirían más pruebas para confirmarlo, la mayoría de las muestras parecen ser semiconductores tipo-n; con excepción de: las muestras de Al_2O_3 con 10% de Cu y la muestra de ZnO con 10% de Cu y depositada a 550°C$. También se pudieron obtener los valores del coeficiente Hall, Magnetoresistencia, Movilidad de Portadores de Carga y Densidad de Portadores de Carga.

Las pruebas de espectroscopia revelaron el espectro de transmitancia para las regiones medias del infrarrojo y regiones UV-Vis. De manera general todas las muestras poseen excelente transmitancia en las regiones visibles e infrarrojas cercanas; la transmitancia caía al acercarse al infrarrojo lejano o al ultravioleta. Al obtener los espectros de

absorción, se pudo ver una congruencia entre algunas caídas abruptas en este espectro y en el espectro de emisión y parte del espectro de excitación. Finalmente se pudo aproximar la energía del gap óptico en los materiales. De manera general se observa que los materiales se vuelven opacos en la región ultravioleta en acorde a la energía del gap. Los materiales con ZnO muestran tener comportamiento altamente directo, sin embargo, aún se observa que se requiere energía de fonones para hacer la transición y por lo tanto su banda es indirecta. Los materiales con Al_2O_3 y TiO_2 muestran de manera muy clara que su banda es indirecta ya que no existe una pendiente súbita para el gap. Todos los materiales presentaron datos anómalos en la región ultravioleta media, sin embargo, los valores que presentaba eran demasiado altos y no se presentó este fenómeno en las pruebas de excitación y emisión por lo que se concluye que hubo ruido en esta región para la espectrofotometría UV-Vis.

Finalmente, al realizar la microscopia de fuerza atómica, se pudieron observar las características estructurales de los materiales. Las muestras de ZnO presentan muchos granos pequeños con forma de ``cacahuate'' y al aumentar la concentración estos se apelmazan. Las muestras de Al_2O_3 poseen granos redondos con tamaños superiores a los de ZnO y no se apelmazan al aumentar la concentración. Las muestras de TiO_2 muestran dos tipos de cristales: con bajas concentraciones de Cu se observa mucho crecimiento dendrítico y al aumentar la concentración, empiezan a crecer cristales ovalados; esto nos indica que el Cu puede formar sus propios cristales que son distintos a los de TiO_2.

Todas las pruebas realizadas nos demuestran que la técnica del Rocío Pirolítico Ultrasónico es una buena técnica para poder fabricar semiconductores en películas delgadas. Precisamente las cualidades ópticas de los semiconductores nos permiten elegir que parte del espectro electromagnético se transmite a través de ellos, y su grosor tan delgado, permite que las pérdidas por dispersión sean mínimas y por lo tanto tener ventanas selectivas al espectro electromagnético. Estas cualidades nos indican que esta técnica es buena para poder desarrollar precisamente Películas Conductoras Transparentes las cuales tienen mucho uso y desarrollo para la tecnología del futuro.

V. Agradecimientos

Se agradece al Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis del Laboratorio de Nanotecnología y Materiales Funcionales de CICATA-Legaria por facilitar algunos equipos usados en la caracterización de las películas.

VI. Referencias

[1] P. Nunes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins; “Effect of different dopants on the properties of ZnO thin films”; International Journal of Inorganic Materials; vol. 3, pp. 1211-1213, 2001.

[2] T.J. Coutts, J.D. Perkins, D.S. Ginley, T.O. Mason; “Transparent Conducting Oxides: Status and Opportunities in Basic Research”; National Renewable Energy Laboratory, Northwestern University; 1999.

[3] Sunyoung Sohn, Hwa-Min Kim; “Transparent Conductive Oxide (TCO) Films for Organic Light Emissive Devices (OLEDs)”; Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices; pp. 233-274; ISBN: 978-953-307-273-9; 2011.

[4] T. Minami; “Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitues”; Thin Solid Films; vol. 516; pp. 5822-5828; 2008.

[5] J.B. Mooney, S.B. Radding; “Spray Pyrolysis Processing”; Annual Review of Materials Science”; vol. 12; pp. 81-101; 1982.

[6] R.J. Lang; “Ultrasonic Atomization of Liquids”; The Journal of the Acoustical Society of America”; vol. 34; num. 1; 1962.

[7] H. Kawazoe, M. Yasukawa, Y. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono; “P-type electrical conduction in transparent thin films of $CuAlO_2$”; Nature; vol. 389; pp. 939-942; 1997.

[8] D.O. Sanclon, A. Walsh, G.W. Watson; “Understanding the p-Type Conduction Properties of the Transparent Conducting Oxide $CuBO_2$: A Density Functional Theory Analysis”; Chemistry of Materials; vol. 21; pp. 4568-4576; 2009.

[9] L.M. Pérez, M.Aguilar-Frutis, O. Zelaya-Angel, N. Muñoz Aguirre; “Improved electrical, optical and structural properties of undoped ZnO thin films grown by water-mist-assisted spray pyrolysis”; Physica Status Solidi A; vol. 203; num. 10; 2006

Obtención de biometano a partir del tratamiento de vinazas mezcaleras en reactor anaerobio de lecho fluidizado

V.S. Robles-González[a]; H. M. Poggi-Varaldo[a]
*
[a]Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables R&D, Depto. de Biotecnología y Bioingeniería.
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN
Ciudad de México, México.
*r4cepe@yahoo.com

Resumen

En 2016 la producción mexicana certificada de mezcal ascendió a 4 millones de litros y la generación de residuales, vinazas mezcaleras (*VM*), a 60 millones de litros. Las *VM* son efluentes contaminantes muy agresivos cuyas descargas a cuerpos de agua puede provocar problemas ambientales. El objetivo de este trabajo fue *(i)* evaluar el tratamiento de *VM* en un proceso serie metanogénico-ozonación, y *(ii)* determinar la generación de biometano como alternativa de aprovechamiento energético dentro del tratamiento. Las *VM* fueron sometidas a un tratamiento biológico anaerobio empleando un reactor anaerobio de lecho fluidizado (*RAnLEF*) en donde se evaluaron cinco estados estacionarios con cargas orgánicas crecientes. Los valores de remoción de materia orgánica en la digestión anaerobia estuvieron en el intervalo 61.5-84.8%, mientras que el contenido de metano en biogás cayó en el intervalo 48.9-82.9%. Las productividades de biogás y metano estuvieron in intervalos 0.110-0.198 NL/(d*L_{LF}) y 0.054-0.151 NLCH_4/(d*L_{LF}). A partir de cargas orgánicas (B_v) de 10.7 g DQO/(L_r*d) se constató deterioro de la metanogénesis asociado a la disminución de la eficiencia de remoción de contaminantes (60-70%), aumento en el parámetro alfa (-) (0.64), y menor porcentaje de metano en el biogás (48.9%). El potencial metanogénico de las *VM* fue significativo, 1193 NL CH_4/m^3 VM tratada y 47.4 MJ/ m^3 *VM* tratada. La post-ozonación de la *VM* pre-tratada anaeróbicamente resultó en remociones adicionales de 12.1, 42.7, y 79.4% de *DQO*, aromáticos totales, y color, respectivamente. Así, la digestión anaerobia de *VM* empleando la intensiva configuración de *RAnLEF* y acoplado a post-ozonación resultó ser una tecnología que contribuye sustancialmente a que la industria mexicana de mezcal sea más limpia, y además se aproveche el recurso biometano generado para suministro energético de la propia industria y de casas habitación que rodean a la fábrica mezcalera.

Keywords Metano, reactor anaerobio de lecho fluidizado, vinazas mezcaleras

I. INTRODUCCIÓN

El mezcal es una bebida alcohólica obtenida por destilación y rectificación de mostos preparados con los azúcares extraídos de las cabezas maduras de diferentes especies de agave (*Agave salmiana*, *potatorum*, *angustifolia* y *tequilana*), previamente hidrolizadas o cocidas, y sometidas a fermentación alcohólica. Una de las operaciones importantes en la elaboración de mezcal es el proceso de destilación en la cual se obtiene vinazas como subproducto. La producción de vinazas en una fábrica tradicional de alcohol se encuentra en el rango de 10-15 L de agua residual por litro de destilado producido [1-5]. La composición de las vinazas varía con el origen y tipo de materia prima utilizada para la fermentación, pero generalmente consisten de agua, altas cargas de sólidos disueltos de los cuales el 50% pueden ser azúcares reductores [6], compuestos no volátiles del caldo de fermentación, compuestos fenólicos y polifenólicos [7,8], altas concentraciones de sales minerales, conductividad eléctrica (CE 25-30 dS/m) y cenizas. Además, estos residuales son fuertemente ácidos (*pH* 4-5) y coloreados (presencia de melanoides; [9-11]). Asimismo, las demandas bioquímicas (*DBO)* y químicas de oxígeno (*DQO*), las cuales son un indicativo del grado de contaminación y de la cantidad de materia orgánica presentes en este efluente se encuentran en un rango de 35 000-50 000 y de 100 000-150 000 mg/L, respectivamente [12,13,6]. Por tanto, las vinazas brutas califican como efluentes agresivos cuyas descargas a cuerpos de agua puede provocar serios problemas ambientales, tales como mortandad de fauna por déficit de Oxígeno, y eutrofización. Por otro lado, si son descargadas en el suelo, pueden llegar a concentrarse durante el verano, trayendo como consecuencia altas cargas orgánicas (60 000 a 70000 mg O_2/L), altos niveles de salinidad (250 a 300 ds/m), altos contenidos de fósforo (0.06 g/kg), esto aunado a la presencia de compuestos polifenólicos y debido a su naturaleza ácida provocan efectos negativos en la actividad microbiológica del suelo [14,15] además de su potencial fitotoxicidad.

Debido a la gran variedad de contaminantes presentes en las vinazas es necesario realizar un tratamiento antes de que estas sean vertidas a cuerpos de agua o suelo. En los últimos 20 años diversos grupos de investigadores han realizado estudios

con el propósito de purificar, utilizar o disponer de esta agua residual [16]. Los tratamientos biológicos son los más comúnmente empleados debido a sus bajos costos de operación y por la biodegradación (mineralización) de una gran cantidad de compuestos orgánicos presentes en la fase acuosa de los residuos industriales. Desafortunadamente no todos los compuestos son biodegradables, por lo que algunos esquemas de tratamiento combinan los procesos químicos y biológicos con la finalidad hacer más fácil la biodegradación de los compuestos recalcitrantes [17-19, 6]. Se ha observado que después del tratamiento con la mayoría de los procesos bacterianos de efluentes complejos como las vinazas, siempre queda una importante fracción recalcitrante de materia orgánica sin degradar [6]. Por tanto, se ha tenido que experimentar con métodos alternos o complementarios de tratamiento, como lo son los procesos físico-químicos en donde se ha trabajado con adsorción, coagulación-floculación, electrocoagulación y tratamientos electroquímicos [20-22]. Un punto en común en la mayoría de estos métodos es su alto costo relativo y para algunos la producción simultánea de otros contaminantes [23]. Los tratamientos químicos de tipo oxidativo se han empleado con el principal objetivo de oxidar los compuestos que no pueden ser degradados por los microorganismos (color proporcionado por pigmentos (melanoidinas) y polifenoles. Se ha observado que la oxidación química con ozono presenta propiedades deseables en el pre y post-tratamiento de aguas residuales industriales que contienen compuestos recalcitrantes [24-28].

No existen trabajos reportados del tratamiento de vinazas de origen mezcalero, por lo que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el tratamiento de *VM* en un proceso serie metanogénico-ozonación, y determinar la generación de biometano como alternativa de aprovechamiento energético dentro del tratamiento. La primera etapa tuvo como finalidad remover la mayor cantidad de compuestos orgánicos medidos como demanda química de oxígeno y la obtención de gas metano como un recurso energético y la segunda la degradación de compuestos fenólicos (expresados como equivalentes de ácido gálico), compuestos aromáticos totales y color.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Vinazas mezcaleras

Las vinazas mezcaleras fueron colectadas de una fábrica de mezcal industrial, ubicada en el Municipio de Matatlán, Oaxaca, México (Tabla 1) las cuales posteriormente fueron refrigeradas a 4°C. Las vinazas pre-tratadas anaeróbicamente (*VM-PTAn*) tomadas de la Etapa 4 del *RAnLEF* (carga orgánica B_V =10.7 g *DQO*/(L*d)) fueron sedimentadas y centrifugadas durante 10 minutos a 3600 rpm, con la finalidad de remover los sólidos suspendidos. Posteriormente se refrigeraron a 4°C para su posterior tratamiento con ozono. En la Tabla 2 se muestra algunas de sus características.

Las *VM* presentaron altas concentraciones de materia orgánica expresada como *DQO*, bajo valor de *pH*, alta conductividad eléctrica, color café obscuro y presencia de compuestos fenólicos, que son características similares a los valores reportados por varios autores en estudios realizados en vinazas procedentes de la destilación de caña de azúcar y la destilación de la fermentación de uva [29,17,18,10, 30, 2,12, 19,5, 6].

Tabla 1. Características Fisicoquímicas típicas de vinazas mezcaleras de fábricas de mezcal.

Parámetro	Valor
pH	3.7
Alcalinidad (mg de $CaCO_3$/L)	ND
Conductividad ($mScm^{-1}$)	2.6 ± 0.02
Color (475 nm)	1.1
Cenizas (mg/mL)	39.5
DQO (mg O_2/L)	56 230 ± 162
DBO_5 (mg O_2/L)	26 500 ±707
Fenoles (mg ácido gálico/L)	478.4
Fructosa (mg/L)	14.8 ± 2.3
Nitrógeno Kjeldahl (mg NH_3-N/L)	659.8 ± 36.7
Sólidos Totales (mg/L)	26 832
SS (mg/L)	3125
SSV (mg/L)	1125
SSF (mg/L)	2000
Fosfatos (mg/L)	290.0 ±5.0
Sulfatos (mg/L)	308.3 ±14.4
Calcio (mg/L)	620.2±48.9
Magnesio (mg/L)	172.6±31.2
Potasio(mg/L)	312.8±106.7
Sodio (mg/L)	78.4±5.9

Con lo que respecta a las *VM-PTAn*, estas presentaron *pH* alcalino (7.8), color (1.6 abs), la concentración de fenoles y compuestos aromáticos totales fueron menor con respecto a las vinazas brutas (4.3 y 3.3 veces menor respectivamente). Por otro lado hubo un aumento en la conductividad electrolítica lo cual podría deberse al incremento de iones (sodio) en el ajuste del *pH*.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de vinazas provenientes de tratamiento anaerobio (4a etapa, B_V de 10.7 g *DQO*/(L*d)).

Parámetro	Valor
Color (475 nm)	1.6 ± 0.02
pH	7.8 ± 0.1
DQO (mgO_2/L)	6018 ± 159
SS (mg/L)	2245 ± 148
SSV (mg/L)	1600 ± 0
SF (mg/L)	645 ± 148
Conductividad ($mScm^{-1}$)	8.35 ± 1
Fenoles (mg ácido gálico /L)	75.5 ± 3.5
Compuestos aromáticos (254 nm)	11.4 ± 0.3

Antes de comenzar la etapa de ozonación, se acondicionó el *pH* de las *VM-PTAn*, ajustándolas con hidróxido de sodio hasta

alcanzar un *pH* de 9.0. Se emplearon condiciones alcalinas debido a que el ozono tiene mayor actividad comparada con condiciones ácidas [6].

B. Tratamiento biológico anaerobio

1) Microorganismos

Previo al tratamiento de las *VM* empleando el Reactor Anaerobio de Lecho Fluidizado (*RAnLEF*), se aisló un consorcio anaerobio metanogénico aclimatado a *VM*, el cual se obtuvo en tres etapas: *(i)* Obtención de inóculo, se obtuvo a partir de excreta de vaca y suelo cercano a una fábrica donde se descargan las *VM*, los cuales fueron tamizadas a través de mallas No 20 y 30. Posteriormente se mezclaron con lodos activados de una planta de tratamiento anaerobia para la obtención del inoculo anaerobio; *(ii)* Aclimatación a condiciones anaerobicas metanogénicas, en un sistema semi-continuo, empleando como fuente de alimentación agua residual sintética (*ARS*). La composición del *ARS* consistió en: sacarosa (5.0 g/L), ácido acético glacial (1.5 mL), $FeSO_4.7H_2O$ (0.012 g/L), $(NH_4)_3PO_4$ (0.08 g/L), K_2HPO_4 (0.5 g/L), $NaHCO_3$ (1.0 g/L), Na_2CO_3 (1.0 g/L). Solución de metales traza: EDTA-$Na_2.2H_2O$ (0.25 g/L), $FeCl_2.4H_2O$ (1.0 g/L), $NiCl_2.6H_2O$ (0.05 g/L), $CoCl_2.6H_2O$ (0.075 gL), $(NH_4)6Mo_7O_{24}.4H_2O$ (0.025 g/L), $ZnCl_2$ (0.025 g/L), $CuCl_2.2H_2O$ (0.02 g/L), $AlCl_3$ (0.015 g/L), $MnCl_2.4H_2O$ (0.25 g/L) [31] y *(iii)* Aclimatación de consorcio metanogénico a *VM*, el consorcio anaerobio metanogénico aislado en la etapa *(ii)* se inoculó en un digestor anaerobio de mezcla completa para ser aclimatado a vinazas mezcaleras, previamente acondicionadas a pH 7.3, este valor de pH se encuentra dentro del rango recomendado para reactores anaerobios, que es entre 6.5 a 7.5, [32,33], mediante la sustitución gradual de *ARS* hasta alcanzar una *DQO* de 15 482 mg O_2/L y un valor de B_v = 0.62 g *DQO*/(L_r*d). Este consorcio sirvió de inóculo para realizar los ensayos en el *RAnLEF*.

2) Diseño experimental y reactores RAnLEF

El diseño experimental consistió en una factorial simple donde el efecto de carga orgánica a niveles de 1.96, 2.73, 5.7, 10.7 y 30.4 g *DQO*/(L_{LF}*d) sobre varias variables de respuesta fue examinado. La variable de respuesta principal fue: eficiencia de remoción de materia orgánica expresada como *DQO* (η_{DQO}); eficiencia de remoción de fenoles totales expresados como equivalentes de ácido gálico (*EAG*) (η_{FT}), eficiencia de remoción de compuestos aromáticos totales (η_{AT}), eficiencia de remoción de color (η_c), productividad de biogas I_{bg} y metano I_{CH4}, factor α (-) y concentración de metano en el biogas. Se ensayaron 5 estados semi-estacionarios con cargas orgánicas crecientes en cultivo semi-continuo.

El *RAnLEF* a nivel de laboratorio consistió en una columna de vidrio de 50 mm de diámetro y 150 mm de alto, con salidas laterales y volúmenes de operación de 3 L y volumen del lecho fluidizado de 0.9 L (V_{LF}). Se usó carbón activado granular (*CAG)* con una granulometría de corte de malla 6/20 como soporte de la biomasa; se operó en el rango mesofílico [34]. El *RAnLEF* se operó con 5 diferentes cargas orgánicas de alimentación 1.96, 2.73, 5.7, 10.7 y 30.4 g *DQO*/L_{LF}*d y tiempos de retención hidráulico (*TRH*) de 7.9, 4.7, 2.5 y 0.9 días.

C. Pos-tratamiento con ozono

1) Diseño experimental

Las vinazas pretratadas en *RAnLEF* fueron ozonadas. El diseño experimental consistió en una factorial simple donde el efecto del factor tiempo de ozonación a niveles de 0, 30, 60, 90 y 120 minutos sobre varias variables de respuesta fue examinado. Las variables de respuesta principales fueron: η_{DQO}, η_c, η_{AT}, índice de ozono reaccionado sobre materia orgánica removida (Ω_T, mg O_3 consumido/mg *DQO* removida) y el índice de ozono aplicado sobre materia orgánica removida (ω, mg O_3 aplicado/mg *DQO* removida) definidos por las siguientes ecuaciones [35]:

donde:

$$\Omega_T = \int_0^{t_f} (\dot{m}_{O3} - \dot{m}_{O3\ n,t})dt / [V_L*(DQO_0 - DQO_f)] \quad (1)$$

Ω_T = Índice de desempeño total de ozonación (mg O_3 consumido/mg *DQO* removida)

t_f = tiempo final de ozonación

$\dot{m}_{O3}$ = flujo de ozono (mg O_3/min)

$\dot{m}_{O3\ n,t}$ = masa de ozono a tiempo t que no ha reaccionado (mg O_3), y que se determina por su equivalente a yodo generado en las trampas de yoduro de potasio colocada en serie con el reactor de ozonación (Fig. 1).

V_L = Volumen de vinazas en el reactor

DQO_0 = Demanda química de oxigeno al inicio del tratamiento

DQO_f = Demanda química de oxigeno al final del tratamiento

$$\omega = \int_0^{t_f} \dot{m}_{O3}\, dt / [V_L*(DQO_0 - DQO_f)] \quad (2)$$

A efectos de facilitar la comparación entre los resultados de ozonación, se define el siguiente indicador:

$$\Psi = DQO_{\text{removida}} / t_f \quad (3)$$

donde:

$DQO_{removida}$ = remoción de materia orgánica (mg *DQO*/L)

2) Reactor de ozonación

Como reactor de ozonación se empleó una columna de vidrio de 10 cm de diámetro y 40 cm de altura y capacidad de 3 L. El O_3 generado fue burbujeado a través de un aspersor de vidrio poroso colocado en la parte inferior del reactor. El ozono permaneció en contacto con las muestras de vinazas en cuatro diferentes intervalos de tiempo 30, 60, 90 y 120 min. El flujo de ozono se mantuvo constante e igual a 50 mL/s, la cantidad de ozono suministrada fue de 0.5 g ozono/ h. Para cada experimento el reactor se llenó con 500 mL de vinazas pretratadas anaeróbicamente. Al inicio y término de cada corrida se midió pH, compuestos aromáticos totales UV_{254} [1]

y *DQO* como medida de materia orgánica. Se conectaron dos trampas en serie con el reactor, conteniendo ioduro de potasio con la finalidad de colectar el ozono que no reaccionó (Fig. 1). Por lo tanto, la medición de la concentración de yodo liberado en las trampas, indicó la concentración de ozono sin reaccionar para cada lote ensayado. La concentración de alimentación de ozono, así como a la salida del reactor fue determinada por un método iodométrico. El balance de masa entre la concentración de ozono alimentada y la medida a la salida del reactor durante cada intervalo de tiempo ensayado da la concentración de ozono consumida en el reactor [35]. Los experimentos se realizaron en sistema por lote a temperatura ambiente (23°C).

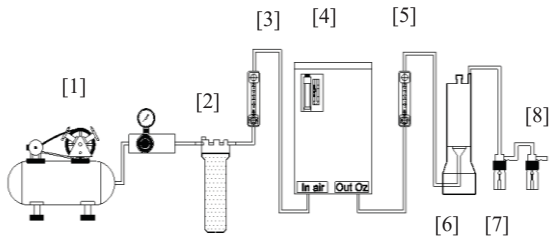


Fig.1. Diagrama de la configuración de los experimentos de ozonación. (1) compresor de aire, (2) deshumidificador de aire (3) rotámetro, (4) generador de ozono modelo OZ 500, (5) rotámetro, (6) reactor con difusor de vidrio poroso, (7) primera trampa de KI 2%, (8) segunda trampa de KI 2%.

Como controles se empleó vinazas asperjadas con aire a tiempos de 30, 60, 90 y 120 minutos (Control 1) así como vinazas sin tratamiento alguno (Control 2). El primer control tuvo el propósito de evaluar cualquier remoción por gaseo no oxidante, mientras que el segundo control se propuso evaluar el efecto del mero tiempo de añejamiento estático equivalente al tiempo de ozonación correspondiente. Todos los análisis se hicieron por duplicado.

D. Análisis

Se determine los siguientes en cada uno de los ensayos: *DQO*, *pH*, sólidos totales, conductividad, factor alfa (-) los cuales fueron realizados mediante lo establecido en los métodos estándar para análisis de agua y aguas residuales [36]. Color a 475 nm [37], la extracción de fenoles se realizó de acuerdo a lo establecido por [10]. El contenido de fenoles totales fue determinado de acuerdo al método de Folin-Ciocalteau [38], compuestos aromáticos totales mediante la absorbancia a 254 nm [18]. Concentración de metano [39], volumen de biogas por desplazamiento de salmuera acidificada. Las mediciones de *pH* se realizaron usando un potenciómetro marca Hach 5465011 sension 156. En el análisis espectrofotométrico se empleó un espectrofotómetro UV-visible marca Hach modelo DR 5000. El método iodométrico se empleó para la medición de la concentración de ozono disuelto. El ión ioduro es oxidado a yodo y el ozono es reducido a oxígeno. La cantidad de yodo es cuantificado mediante la titulación con una solución valorada de tiosulfato de sodio [35]. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Obtención y aclimatación del consorcio anaerobio metanogénico a vinazas mezcaleras

En la Fig. 2 se muestra la dinámica de eficiencia de remoción de materia orgánica expresada como *DQO* (η_{DQO}) obtenida en la etapa de obtención del consorcio anaerobio metanogénico empleando *ARS*, la cual fue del 59%, el tiempo de estabilización del reactor fue posterior al día 90 de haber iniciado la cinética, el coeficiente alfa se mantuvo constante obteniéndose un valor promedio en la etapa de equilibrio de 0.3, el volumen normalizado de biogás (Q_{bg}) fue de 0.083 NL/d, I_g = 0.028 NL/(L$_r$*d), I_{CH4} = 0.0218 NL/ (L$_r$*d), el valor de *pH* de 8.1.

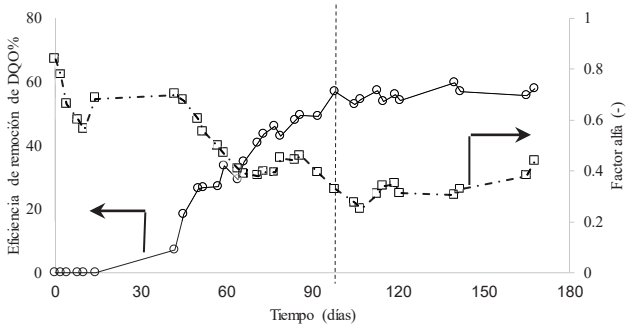


Fig. 2. Dinámica de eficiencia de remoción de materia organica (expresada como *DQO)* ○, factor alfa (-) □, en un reactor semi-continuo de biomasa suspendida empleando *ARS*.

En la etapa de aclimatación a *VM* (sustitución gradual de *ARS* por *VM*), la remoción de contaminantes expresada como *DQO* disminuyó a medida que se fue sustitituyendo las *VM* por el *ARS*, obteniéndose la máxima η_{DQO} = 78%, la concentración de metano en el biogás fue del 54.8%. El factor α (-) se mantuvo en 0.4, el valor de *pH* se encontró entre 7.8 a 8.1.

En la Fig. 3 se muestran las dinámicas de remoción de materia orgánica expresada como *DQO* y del factor α (-), obtenidos en el digestor anaerobio-metanogénico aclimatado con *VM*. El *pH* del efluente fue 7.9, la eficiencia máxima de remoción de materia orgánica fue 80%, el factor α (-) se mantuvo en 0.5, la concentración de metano en el biogás fue del 78%, Q_{bg} = 0.138 NL/d, I_g = 0.0345 NL/ (L$_r$*d), I_{CH4} = 0.0238 NL/ (L$_r$*d).

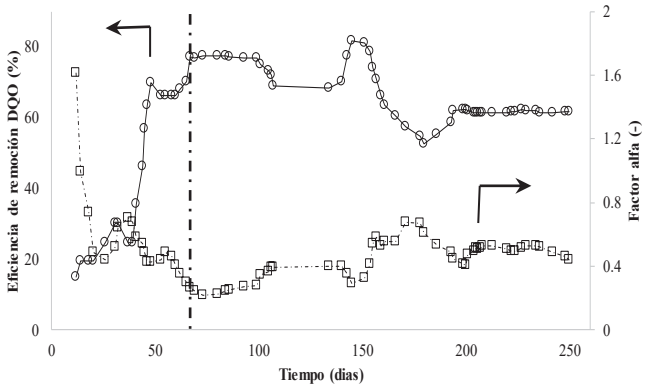


Fig. 3. Dinámica de remoción de materia orgánica (expresada como *DQO*) ○, factor alfa (-) □, en sistema semi-continuo de biomasa suspendida, empleando *VM* diluidas con agua de grifo hasta alcanzar una DQO_0 =15.5 g *DQO*/L, B_V = 0.62 g *DQO*/(L*d)

B. Tratamiento anaerobio de vinazas mezcaleras empleando un reactor anaerobio de lecho fluidizado

En la Fig. 4 se presenta la dinámica de remoción de materia orgánica, expresada como *DQO*, obtenida en el *RAnLEF*. Se observa que cuando las B_v estuvieron entre 1.96 y 4.7 g *DQO*/(L_{LF}*d) las eficiencias de remoción de contaminantes (η_{DQO}) fueron altas y estuvieron en el rango de 81.1 y 84.8%. A partir de la carga orgánica de 10.7 g *DQO*/(L_{LF}*d) se comienza a deteriorar la metanogénesis, lo que se refleja en la disminución de los valores de η_{DQO} (61.5-73.5%) y en el aumento del factor alfa (0.51-0.70).

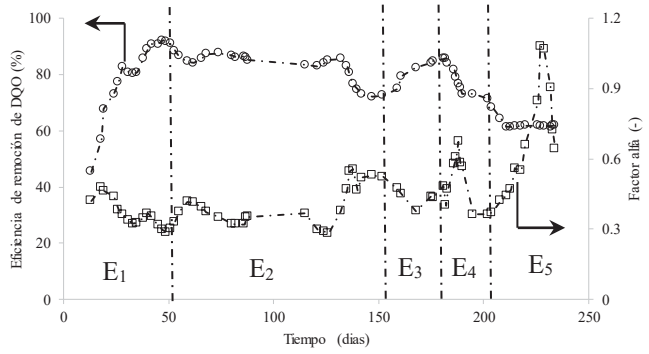


Fig. 4. Dinámica de la eficiencia de remoción de materia orgánica (expresada como *DQO*) ○, factor alfa (-) □, empleando un *RAnLEF* en sistema semi-continuo de biomasa suspendida, empleando vinazas mezcaleras. Notas: Etapa 1 (E1) con velocidad de carga orgánica (B_{v1}) = 1.96; E2 con B_{v2} = 2.73; E3 con B_{v3} = 5.7; E4 con B_{v4} = 10.7 y E5 con B_{v5} = 30.4 g *DQO*/(L_{LF}*d).

El efecto negativo del aumento de la carga orgánica y el tiempo de retención hidráulico sobre la eficiencia de remoción de materia orgánica (expresada como DQO), y la metanogénesis coincide con lo reportado por [40].

En estudios realizados en vinazas obtenidas de la destilación de mostos de uva, en un reactor anaerobio termofílico de lecho fluidizado, reportaron que al aumentar la carga orgánica de 32 a 40.5 *DQO*/(L*d) se disminuyó la η_{DQO} (> 81.5%) y cesó la producción de biogás. Por su parte [30] en el tratamiento anaerobio de vinazas obtenidas de melazas de caña de azúcar, empleando un reactor lecho fluidizado de biomasa suspendida, observaron que al aumentar la carga orgánica a 28 g *DQO*/(L*d), la η_{DQO} se vio afectada gradualmente, por lo que tuvieron que operar el reactor a cargas orgánicas menores (19 g *DQO*/(L*d)), obteniendo eficiencias de *DQO* entre 39 y 45%.

[41] reportaron el tratamiento mediante digestión anaerobia de vinazas provenientes de la destilación de mosto uva, empleando un *RAnLF* con soporte de vidrio, en el cual se obtuvieron valores altos de η_{DQO} = 96 %, operando el reactor con B_v bajos (5.88 g *DQO*/(L*d)). Estos resultados se compararán favorablemente con los obtenidos en el presente trabajo 83.4-84.8% para B_v entre 1.96-5.7 g *DQO*/(L_{LF}*d), sin embargo, operando a valores de B_V entre 10.7 y 30.4 g *DQO*/(L_{LF}*d) las eficiencias disminuyeron hasta alcanzar eficiencias de remoción entre 61.5 y 73.5%, los cuales, son moderados si se comparara con los alcanzados en el tratamiento de vinazas provenientes de la fermentación de melaza de la caña de azúcar en donde se obtuvo η_{DQO} = 90% en un reactor de lecho fluidizado (zeolita como soporte) operado a B_v = 20 g *DQO*/(L*d) [42].

Por otro lado no se observó cambio significativo en el color de las vinazas digeridas anaeróbicamente (café obscuro) con respecto a las vinazas brutas, lo cual concuerda con lo reportado por [37] quienes observaron la presencia de color café después de haber sometido a un tratamiento biológico vinazas provenientes de la fermentación de melazas. Así mismo, [43], quienes trataron vinazas provenientes de la fermentación de melazas empleando un sistema de lagunas de oxidación, señalan además que no observaron remoción de color, reportando densidades ópticas (absorbancia a 475 nm) en las vinazas brutas y digeridas anaeróbicamente de 84.4 unidades y 78.2 unidades respectivamente.

Con la finalidad de llevar a cabo una evaluación de la productividad y de la energía obtenida en las diferentes etapas evaluadas en el proceso metanogénico, se calculó los siguientes parametros: Productividad de biogas (I_g); Productividad de metano (I_{CH4}); Potencial de metano por unidad de volumen de influente (μ); Potencial energético de metano por unidad de volumen de influente (μ´) y el Potencial energético específico de producción de metano ($\hat{E}_{CH4}$) (Tabla 3). En un proceso continuo, la I_{CH4} total producido durante la operación se convierte en valores de energía E_{CH4} de acuerdo con su entalpia de combustion, Ec. 4. Posteriormente, el potencial energético es dividido por la masa de materia orgánica expresada como DQO en la entrada al biorreactor metanogénico, para obtener su potencial energético específico $\hat{E}_{CH4}$ (Ec. 5) [44].

$$E_{CH4} = \int_0^t Q_{CH4}\, dt * \frac{1mol}{22.4L} * \Delta H_{C,CH4} \quad (4)$$

$$\hat{E}_{CH4} = \frac{E_{CH4}}{\int_0^t (m_{DQOin} * Q_{in})\, dt} \quad (5)$$

donde E_{CH4} (J) es el potencial energético asociado al metano producido, $\hat{E}_{CH4}$ (J/g DQO_{in}) potencial energético específico de metano poe unidad de masa alimentada de DQO, Q_{CH4} (NL_{CH4}/d) gasto de metano, $m_{DQO,in}$ (g DQO/L) masa de materia orgánica alimentada expresada como DQO, Q_i (L/d) gasto de alimentación de VM alimentada, $\Delta H_{c,CH4}$ (J/mol) entalpía de combustion de metano (890 610 J/mol) [45].

Tabla 3. Evaluación de la productividad y de la energía obtenida durante las diferente etapas evaluadas en el proceso de tratamiento anaerobio de vinazas mezcaleras en *RAnLEF*.

Etapa ensayada en el RAnLEF	B_v[a] (g_{DQO}/L*d)	I_g[b] (NL/d*L_{LF})	I_{CH4}[c] (NL_{CH4}/d*L_{LF})	μ[d] (NL_{CH4}/m^3*VM)	μ[e] (MJ/m^3*VM)	$\hat{E}_{CH4}$[f] (J/g DQO_{in})
E1	1.96	0.182	0.151	1193	47.4	3062
E2	2.70	0.143	0.089	722	28.7	1331
E3	5.70	0.187	0.146	688	27.3	1023
E4	10.70	0.198	0.119	302	12.0	450
E5	30.40	0.110	0.054	47	1.9	76

Notas: [a]Velocidad de carga orgánica; [b]Productividad de biogás; [c]Productividad de metano; [d]Potencial de metano por unidad de volumen de influente; [e]Potencial energético de metano por unidad de volumen de influente; [f]Potencial energético específico de producción de metano.

Como se puede observer en la Tabla 3, el potencial energético asociado al metano producido a partir de las VM fue significativo y se compara favorablemente con el potencial de biohidrógeno y metano, obtenido a partir de la fermentación de residuos sólidos orgánicos muncipales, $\hat{E}_H$= 156 J/g_{db} [44]. Para procesos semi-continuos mesofílicos donde se alimentó directamente la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos en fermentación en sustrato sólido, se reportó pontenciales energéticos específicos de metano $\hat{E}_{CH4}$ en el rango de 573 a 774 J/g $ST_{alimentado}$ [46].

La etapa de digestión anaerobia demostró ser un tratamiento por medio del cual se obtienen altas eficiencias de remoción de contaminantes (61.5 - 84.8%). Sin embargo, aún queda una importante fracción de compuestos sin digerir. [47], mencionan que esto podría deberse a que, en los tratamientos biológicos convencionales, los microorganismos no tienen las enzimas necesarias para la biodegradación completa de los compuestos recalcitrantes.

C. Efecto del pos-tratamiento con ozono

Se empleó VM tratadas anaeróbicamente con carga orgánica de 10.7 g DQO/(L_{LF}*d), TRH = 2.5 d. Previo a la ozonación, se acondicionó el pH de las vinazas mezcaleras tratadas anaeróbicamente ajustándolo con hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH de 9.0. Se emplearon condiciones alcalinas debido a que el ozono tiene mayor actividad, comparada con condiciones ácidas [6].

La ozonación se realizó a tiempos de 30, 60, 90 y 120 minutos de ozonación, y su efecto sobre las diversas variables de respuesta de este estudio se muestran en las Figuras 5 y 6 y en la Tabla 3. Además, el Análisis de Varianza (*ANDEVA*) de los resultados arrojó un efecto significativo del tiempo de ozonación sobre todas las variables de respuesta evaluadas η_{DQO}, η_{AT}, η_c, Ω_T y ω.

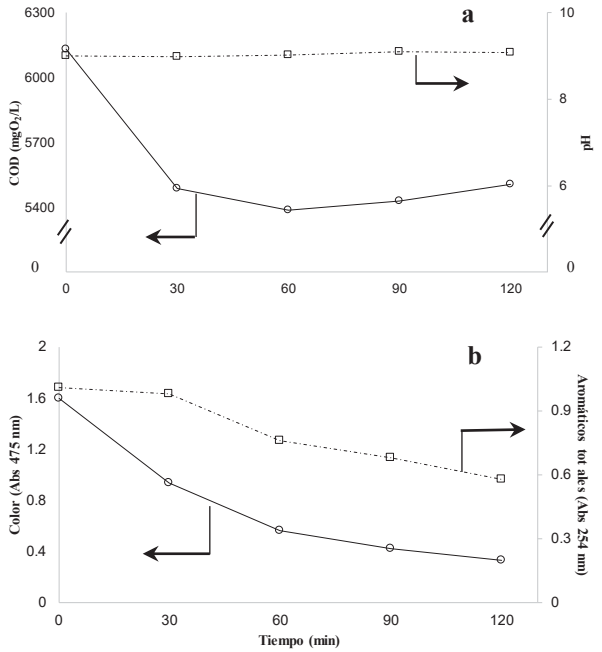


Fig. 5. Dinámica del pos-tratamiento con ozono en (a) la concentración de materia orgánica en el efluente ozonado expresada como DQO y pH, (b) concentración de fenoles y compuestos aromáticos totales.

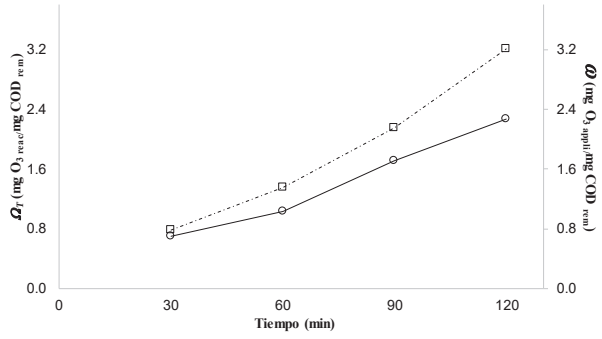


Fig. 6. Dinámica del pos-tratamiento con ozono en las varaables Ω_T (mg $O_{3\ reaccionado}$/ mg DQO *removido*) y ω (mg $O_{3\ aplicado}$/ mg DQO *removido*).

El pH permaneció constante en un valor de 9.0 en todos los tratamientos realizados, este resultado no coincide con los valores reportados cuando se someten vinazas brutas a procesos de oxidación con ozono [48]. Este comportamiento

puede deberse a que los compuestos orgánicos presentes en las vinazas pre-tratadas anaeróbicamente son más simples o se encuentren en concentraciones más bajas que las presentes en las vinazas brutas. Por ejemplo, compuestos polifenólicos o estructuras poliméricas de dobles enlaces, sobre las cuales actúa el ozono [49,47] y que pueden dar origen a la formación de ácidos dicarboxílicos y a pequeñas moléculas de ácidos orgánicos como el CO_2 ó acido carbónico estos últimos compuestos producidos durante el proceso de mineralización de este tipo de materia orgánica y a lo que diversos autores atribuyen la disminución en los valores de *pH* de las muestras analizadas [48,9].

En la Tabla 4 se muestra que las eficiencias de remoción de materia orgánica fueron bajas, siendo la eficiencia global de remoción de contaminantes (digestión anaerobia; η_{DQO} = 73.5% + Ozonación; η_{DQO} =12.1%) del 76.%. A partir de los 30 minutos de tratamiento, la mejor relación obtenida de DQO_{rem}/tiempo de ozonación se obtuvo con 30 min de ozonación. La remoción de compuestos aromáticos totales fue moderada y los valores se oscilaron entre 3.1- 42.6 %. El pos-tratamiento con ozono resultó ser efectivo en la remoción de color ya que los valores obtenidos fueron altos (41.3-79.3%).

Tabla 4. Eficiencias de remoción de *DQO*, relación *Ψ*, color y compuestos aromáticos totales en vinazas tratadas anaeróbicamente y pos-tratadas con ozono.

Tiempo de ozonación (min)	η_{DQO}[a] (%)	Ψ [b] (DQO_{rem}/h)	η_c[c] (%)	η_{AT}[d] (%)
30	10.5 ± 1.6	21.0 ± 3.2	41.3 ± 0.7	3.1 ± 2.0
60	12.1 ± 0.7	12.1 ± 0.7	64.8 ± 3.2	24.6 ± 5.6
90	11.4 ± 0.3	7.6 ± 0.2	73.7 ± 0.4	32.2 ± 0.6
120	10.2 ± 0.6	5.1 ± 0.3	79.3 ± 2.1	42.6 ± 2.3

Notas: [a] Eficiencia de remoción de mteria orgánica expresada como DQO; [b] Relación entre el porcentaje de materia orgánica removida como DQO/ tiempo de ozonación; [c] Eficiencia de remoción de color; [d] Eficiencia de remoción de compuestos aromáticos totales (determinada espectrofotométricamente a 254 nm).

Al aplicar la prueba de *RMD* (nivel de significancia de 0.05 con 8 grados de libertad) para los resultados de η_{DQO}, se obtuvo la siguiente comparación de medias:

$$\eta_{90} > \eta_{60} > \eta_{120} \cong \eta_{30} \quad (6)$$
$$\boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{ns}$$

donde los subíndices indican el tiempo de ozonación en minutos, y la letra s negrilla debajo del signo de desigualdad indica que es efecto significativo.

Las comparaciones de medias para η_c y η_{AT} siguieron un patrón similar del tipo:

$$\eta_{120} > \eta_{90} > \eta_{60} > \eta_{30} \quad (7)$$
$$\boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{s}$$

y todas las medias fueron significativamente diferentes entre sí.

La Fig. 6 muestra que los máximos de Ω_T y ω se obtuvieron en el tiempo máximo de ozonación, i.e., 120 minutos, siendo sus valores 2.3 (mg $O_{3\ reaccionado}$/ mg $DQO_{removido}$) y 3.2 (mg $O_{3\ aplicado}$/ mg $DQO_{removido}$), respectivamente. Las comparaciones de los valores promedio para Ω_T y ω siguieron un patrón similar entre sí y todos los promedios fueron significativamente diferentes entre sí:

$$\eta_{120} > \eta_{90} > \eta_{60} > \eta_{30} \quad (8)$$
$$\boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{s} \quad \boldsymbol{s}$$

IV. CONCLUSIÓN

Las *VM* fueron sometidas a un tratamiento anaerobio empleando un reactor anaerobio de lecho fluidizado (*RAnLEF*) en donde se evaluaron cinco estados estacionarios con cargas orgánicas crecientes. Los valores de remoción de materia orgánica en la digestión anaerobia estuvieron en el intervalo 61.5-84.8%, mientras que el contenido de metano en biogás cayó en el intervalo 48.9-82.9%. Las productividades de biogás y metano estuvieron in intervalos 0.110-0.198 $NL/(L_{LF}*d)$ y 0.054-0.151 $NL_{CH4}/(L_{LF}*d)$. A partir de cargas orgánicas (B_v) de 10.7 g $DQO/(L_{LF}*d)$ se constató deterioro de la metanogénesis asociado a la disminución de la eficiencia de remoción de contaminantes (60-70%), aumento en el parámetro alfa (-) (0.64), y menor porcentaje de metano en el biogás (48.9%).

El potencial metanogénico de las *VM* fue significativo, 1193 NL_{CH4}/m^3 VM tratada y 47.4 MJ/ m^3 *VM* tratada. La post-ozonación de la *VM* pre-tratada anaeróbicamente resultó en remociones adicionales de 12.1, 42.7, y 79.4% de *DQO*, aromáticos totales, y color, respectivamente. Así, la digestión anaerobia de *VM* empleando la intensiva configuración de *RAnLEF* y acoplado a post-ozonación resultó ser una tecnología que contribuye sustancialmente a que la industria mexicana de mezcal sea más limpia, y además se aproveche el recurso biometano generado para suministro energético de la propia industria y de casas habitación que rodean a la fábrica mezcalera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores reconocen el apoyo de CONACYT a través de beca postdoctorado Referencia: CVU No. 90113 y Proyecto de Infraestructura No. 188221. Se agradece el apoyo otorgado por la UTM y CINVESTAV del IPN al Proyecto experimental.

REFERENCIAS

[1] F.J. Beltrán, P.M. Álvarez, E. Rodriguez, J.F. García-Araya, J. Rivas. “Treatment of high strength distillery wastewater (Cherry Stillage) by integrated aerobic biological oxidation and ozonation,” Biotechnol. Prog., vol.17, pp. 462, May-June 2001.

[2] A.M. Jiménez, Borja, R., Martín, A., Raposo, F. “Kinetic analysis of the anaerobic digestion of untreated vinasses and vinasses previously treated with *Penicillium decumbens*,” J. Environ. Manage., vol. 80, pp. 303-310, September 2006.

[3] H.C. Joshi. "Bio-Energy potential of distillery effluents," Bio. Energy News, vol. 3, pp.10-15, 1999.
[4] D. Pant, A. Adholeya. "Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review," Bioresource Technol., vol. 98, pp. 2321-2334, September 2007.
[5] V.S. Robles-González, J. Galíndez-Mayer, N. Rinderknecht-Seijas, H. Poggi-Varaldo. "Treatment of mezcal vinasses: A review," J. Biotechnol., vol. 157, 524-546, September 2012
[6] P.C. Sangave, P.R. Gogate, A.B. Pandit. "Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment," Chemosphere, vol. 68(1), pp. 32-41, May 2007.
[7] R. Capasso, G. Cristinzio, A. Evidente, F. Scognamiglio. "Isolation, spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegatable wastewaters," Phytochem., vol. 31, pp. 4125-4128, December 1992.
[8] D. Sales, M. Valcárcel, E. Martínez de la Osa, L. Pérez. "A depurative process for wine distilleries wastes," Process Biochem., vol. 22, pp. 85-99, 1987.
[9] M. Coca, M. Peña, G. González. "Variables affecting efficiency of molasses fermentation wasterwater ozonation," Chemosphere., vol. 60, pp. 1408-1415, September 2005.
[10] I. García-García, J.L. Bonilla-Venceslada, P.R. Jiménez-Peña, E. Ramos-Goméz. "Biodegradation of phenol compounds in vinasse using Aspergillus terreus and Geotrichum candidum," Water Res., vol. 31(8), pp. 2005-2011, August 1997.
[11] A.M. Jiménez, R. Borja, A. Martín. "Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater," Process Biochem., vol. 38, pp. 1275-1284, November 2003.
[12] E. Madejón, R., López, J.M. Murillo, F. "Cabrera. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain)," Agriculture Ecosystems & Environment., vol. 84, pp. 55-65, March 2001.
[13] T. Nandy, S. Shastry, S.N. Kaul. "Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery," J. Environ. Manage., vol. 65, pp. 25-38, August 2002.
[14] M. Díaz, E. Madejon, F. López, R. López, F. Cabrera. "Optimization of the rate vinasse/grape marc for co-composting process," Process Biochem., vol. 37, pp. 1143-1150, October 2002.
[15] F. Tano, L. Valenti, O. Failla, E. Beltrame. "Effects of distillery vinasses on vineyard yield and quality in the D.O.C. "Oltrepo Pavese Pinot Nero"- Lombardy, Italy," Wat. Sci. Tech., vol. 51(1), pp. 199-204, February 2005.
[16] B. Maiorella, H.W. Blanch, C.R. Wilke. "Distillery effluent treatment and by product recovery," Process Biochem., vol. 18, pp. 5-8, 1983.
[17] F.J. Beltrán, J.F. García, P.M. Álvarez. "Wine Distillery Wastewater Degradation. 1. Oxidative Treatment Using Ozone and Its Effect on the Wastewater Biodegradability," J. Agric. Food Chem., vol. 47, pp. 3911-3918, September 1999.
[18] F.J. Benitez, F.J. Real, J.L. Acero, J. Garcia, M. Sanchez. "Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes," J. Hazardous Materials, vol. 101 (2), pp. 203-218, July 2003.
[19] M.A. Martín, F. Raposo, R. Borja, A. Martín. "Kinetic study of anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in presence of titanium dioxide," Process Biochem., vol. 37, pp. 699-706, July 2002
[20] P. Manisankar, C. Rani, S. Viswanathan. "Effect of halides in the electrochemical treatment of distillery effluent," Chemosphere, vol. 51, pp. 961-966, July 2004.
[21] A.G. Vlyssides, C.J. Israilides, M. Loizidou, G. Karvouni, V. Mourafeti. "Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses," Wat. Sci. Tech., vol. 36 (2-3), pp. 271-278, 1997.
[22] Y. Yavuz. "EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater," Sep. Purif. Technol., vol. 53, pp. 135-140, August 2007.
[23] K.F. Fannin, J.R. Conrad, V.J. Srivastava, D.P. Chynoweth, D.E. Jerger. "Anaerobic treatment of winery wastewater," J. Water Pollution Control Fed., vol. 59, pp. 403-410, 1987.
[24] M.A. Aparicio, M. Eiroa, C. Kennes, M.C. Veiga. "Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory," J. Hazardous Materials, vol. 143 (1-2), pp. 285-290, September 2007.
[25] L.B. Chu, X.H. Xing, A.F. Yu, Y.N. Zhou, X.L. Sun, B. Jurcik. "Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles," Chemosphere, vol. 68(10), pp. 1854-1860, August 2007.
[26] U.V. Gunten. "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," Water Res., vol. 37, pp. 1443-1467, September 2003.
[27] M.S.U. Rehman, N. Ahmad, M. Sarwar, W. Hussain. "Pretreatment of complex industrial wastewater by ozonation," J. Water Environment. Technol., vol. 4(1), pp. 51-59, 2006
[28] B.J. Tuin, A.A. Bos. "Ozone treatment and biodegradation of industrial wastewater containing thioethers," Water Sci. Technol., vol. 49(4), pp. 279-285, February 2004.
[29] C. Durán-de-Bazúa, M. Cabrero, H. Poggi. "Vinasses Biological treatment by anaerobic and aerobic processes: laboratory and pilot-plant tests," Bioresour. Technol., vol. 35, pp. 87-93, July 1991.
[30] H. Harada, S. Uemura, A.C. Chen, J. Jayadevan. "Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by thermophilic UASB reactor," Biores. Technol., vol. 55, pp. 215-221, March 1996.
[31] D.H. Zitomer, J.D. Shrout. "Feasibility and benefits of methonogenesis under oxygen limited conditions," Waste Management., vol. 18, pp. 107-116, February 1998.

[32] R.F. Hickey, W.M. Wu, M.C. Veiga, R. Jones. "Start-up, operation, monitoring and control of high rate anaerobic treatment system," Water Sci. Technol., vol. 24 (8), pp. 207-255, October 1991.
[33] J. Iza. "Fluidized bed reactors for anaerobic wastewater treatment," Water Sci. Technol., vol. 24(8), pp. 109-132, October 1991.
[34] C. Estrada-Vázquez, H. Macarie, M.T. Kato, R. Rodríguez-Vázquez, F. Esparza-García, H.M. Poggi-Varaldo. "The effect of the supplementation with a primary carbon source on the resistance to oxygen exposure of methanogenic sludge," Water Sci. Technol., vol. 48(6), pp. 119-124, 2003.
[35] V.S. Robles-González, H.M. Poggi-Varaldo, J. Galíndez-Mayer, N. Ruiz-Ordaz. "Combined treatment of mezcal vinasses by ozonation and activated sludge," Water Environment. Res.,Tentatively accepted, 2017
[36] APHA-AWWA-WPC. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20 th, Edition. APHA, Washington DC, 1998.
[37] M. Peña, M. Coca, G. González, R. Rioja, M.T. García. "Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone," Chemosphere, vol. 51, pp. 893-900, June 2003.
[38] J.D. Box. "Investigation of the Folin-Ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural waters," Water Res., vol. 17 (5), pp. 511-525, May 1983.
[39] H.M. Poggi-Varaldo, V.R. Rodríguez, V.G. Fernández, G. F. Esparza. "Inhibition of mesophilic solid susbstrate anaerobic digestión by ammonia nitrogen," Appl. Microbiol. Biotechnol., vol. 47, pp. 284-291, March 1997.
[40] M. Pérez, L.I. Romero, D. Sales. "Anaerobic Thermophilic fluidized bed treatment of industrial wastewater: effect of F:M relationship," Chemosphere, vol. 38(14), pp. 3443-3461, June 1999.
[41] M. Pérez-García, L. I. Romero-García, R. Rodríguez-Cano, D. Sales-Márquez. "High rate anaerobic thermophilic technologies for distillery wastewater treatment," Water Sci. Technol., vol. 51 (1), pp. 191-198, 2005.
[42] N. Fernández, S. Montalvo, F. Fernández-Polanco, L. Guerrero, I. Cortés, R. Borja, E. Sánchez, L. Travieso. "Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors," Process Biochem., vol. 42, pp. 721-728, December 2007.
[43] S. Sirianuntapiboon, S. Prongtong. "Removal of color substances in molasses wastewater by combined biological and chemical processes," Thammasat Int. J. Sc. Tech., vol. 5(2), pp. 14-23, May-August 2000.
[44] C. Escamilla-Alvarado, T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, H. M. Poggi-Varaldo. "A multivariable evaluation of biohydrogen production by solid substrate fermentation of organic municipal wastes in semi-continuous and batch operation," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 12527-12538, February 2013.
[45] A. Dale, C. Lythall, J. Aucott, C. Sayer. "High precision calorimetry to determine the enthalpy of combustion of methane," Thermochimica Acta, vol. 382, pp. 47–54, August 2002.
[46] C. Escamilla-Alvarado, E. Ríos-Leal, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo. "Gas biofuels from solid substrate hydrogenogenic–methanogenic fermentation of the organic fraction of municipal solid waste," Process Biochem., vol. 47, pp. 1572–1587, December 2012.
[47] P.R. Gogate, A.B. Pandit. "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions," Advances in Environment. Res., vol. 8(3-4), pp. 501-551, April 2004.
[48] M.S Lucas, J.A. Peres, B.Y. Lan, G.L. Puma. "Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor," Water Res., vol. 43(6), pp. 1523-1532, January 2009.
[49] U. Von Gunten. "Review Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation," Water Research., vol. 37, pp. 1443-1467, September 2003.

NOTACIÓN

ANDEVA	Análisis de varianza
ARS	Agua residual sintética
B_v	Velocidad de carga orgánica (g *DQO*/(L_{LF}*d)
EAG	Equivalentes de ácido gálico
$\hat{E}_{CH4}$	Potencial energético específico de producción de metano (J/g DQO_{in})
I_g	Productividad de biogas (NL/(d*L_{LF}))
I_{CH4}	Productividad de metano (NL_{CH4}/(d*L_{LF}))
L_{LF}	Volumen de lecho fluidizado (L)
L_r	Volumen del reactor (L)
m_{DQOin}	Masa de materia orgánica alimentada al recator (g *DQO*/L)
ND	No detectado
NL	Volume en litros, normalizados a 273 K y 101.325 kPa
ns	No significativo
Q_{bg}	Producción biogas (NL/d)
Q_{CH4}	Producción de metano (NL_{CH4}/d)
Q_i	Gasto de alimentación de vinazas (L/d)
RAnLEF	Reactor anaerobio de lecho fluidizado
RMD	Rango multiple de Duncan
S	Significativo
TRH	Tiempo de retención hidráulico
V_L	Volumen de vinazas en el reactor
VM	Vinazas mezcaleras
VM-PTAn	Vinazas pre-tratadas anaerobicamente

Letras griegas

μ	Potencial metanogénico por unidad de volumen de influente (NL_{CH4}/m^3 *VM*)
μ´	Potencial energético por unidad de volumen de Influente (MJ/m^3 *VM*)
Ω_T	Índice de ozono reaccionado sobre materia orgánica removida (mg $O_{3\ consumido}$/mg *DQO* $_{removida}$)

ω	Índice de ozono aplicado sobre materia orgánica Removida (mg $O_{3\ aplicado}$/mg $DQO_{\ removida}$)
η_c	Eficiencia de remoción de color (%)
η_{AT}	Eficiencia de remoción de compuestos aromáticos totales (%)
η_{DQO}	Eficiencia de remoción de maeteria orgánica expresada como *DQO* (%)
Ψ	Indicador de materia organica removida por tiempo de ozonación (%*DQO*/h)

Modelo pseudo-homogeneo para describir el comportamiento electroquímico de un cátodo en una celda de almacenamiento de energía de ion-Litio

I. O. Santos-Mendoza[1], J. G. Vazquez-Arenas[2], I. González [2], G. Ramos-Sanchez[2],C. O. Castillo-Araiza[1]*
[1]Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, [2]Departamento de Química
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C. P. 09340 México, D.F México.
isantosmendoza@gmail.com

***Resumen*—Los electrodos de las celdas de almacenamiento de energía de ion litio se han posicionado como uno de los dispositivos de almacenamiento más utilizados y como posibles candidatas para el almacenamiento de grandes cantidades de energía. Durante su operación diversos mecanismos de transporte de carga y masa se llevan a cabo simultáneamente con el mecanismo cinético que involucra la intercalación del ion litio en la estructura del material activo del electrodo. El entendimiento de dichos fenómenos ha jugado un papel muy importe para el diseño y mejora de los nuevos prototipos. Sin embargo, la conceptualización del electrodo para describir los fenómenos de transporte, así como la obtención de parámetros como el coeficiente de difusión se ha centrado en las propiedades del material activo sin considerar los componentes adicionales. Una propuesta de modelo para este tipo de dispositivos se presenta contemplando el papel de los aditivos en la descripción macroscópica basándose en los fundamentos del electrodo poroso y considerando parámetros de transporte efectivos.**

***Palabras clave*—Ion-Litio; modelo macroscópico; Composito; Potencial; Parametros de transporte.**

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía y los actuales problemas de contaminación generados por los combustibles fósiles han motivado buscar alternativas para la suplir la demanda de energía por lo que las fuentes de generación renovables cada vez toman mayor importancia y con ello el interés de resolver su principal problema, la intermitencia. La estricta relación que la disponibilidad de energía de las fuentes renovables con las condiciones climáticas requiere implementar dispositivos de almacenamiento de energía para una solución integral.

Actualmente, la versatilidad de las baterías de Ion-Litio (LiB), las ubica como el principal dispositivo de almacenamiento y se proyectan como candidatas para el almacenamiento de grandes cantidades de energía por sus múltiples ventajas de capacidad, reversibilidad y bajos costos ambientales [1]. A pesar de estas ventajas presentan algunos problemas durante su funcionamiento que afectan la capacidad y estabilidad de las celdas, muchos de los cuales están asociados a los mecanismos de transporte de las especies involucradas. El transporte iónico por difusión y migración es común en estos dispositivos independiente de los materiales que se utilicen para los electrodos.

La composición de un electrodo utilizado para baterías además de material activo ($LiFePO_4$, $LiCoO_2$, Li_2MnO_4, etc.) requieren de aditivos para mejorar sus propiedades de conducción iónica y electrónica por lo que la fase sólida es una estructura porosa compuesta, un composite. Los electrodos convencionales a base de $LiFePO_4$, presentan una capacidad teórica de 170 $mAhg^{-1}$ [2], valor que es posible alcanzar sólo a muy bajas tasas de descarga (C-Rate); mientras que, a mayores tasas, el proceso de transporte de Li^+ en el electrodo, afecta la capacidad específica obtenida debido a la difusión lenta en la fase sólida [3].

Los parámetros de transporte involucrados se han determinado considerando que las limitaciones están dadas únicamente por el material activo, tal es el caso del coeficiente de difusión el cuál se ha determinado por diversas técnicas de caracterización y electroquímicas [4]. Sin embargo, la gran variedad de valores reportados genera incertidumbre en la metodología de la obtención de dicho parámetro además de que no hay claridad de las condiciones bajo las cuales fueron obtenidos.

Los valores reportados presentan una variación de dos órdenes de magnitud ($1.8x10^{-14}$ y $2.2x10^{-16}$ m^2s^{-1}) entre los estados cargado y descargado del electrodo lo cual se ha asociado a las fases $LiFePO_4/FePO_4$ respectivamente [4-12]. Aunque las propiedades cristalinas podrían modificar las propiedades de transporte de los materiales los reportes de los coeficientes de difusión no son consistentes cambiando hasta por seis órdenes de magnitud para diversas referencias.

Los modelos para la obtención de los valores de difusión son similares para todas las técnicas basándose en la Ley de Fick conceptualizando al material activo como partículas de igual tamaño. Mucha de la información de coeficientes de difusión para el material de intercalación es obtenida para comparar las propiedades de materiales obtenidos por métodos de síntesis diferentes o analizar el efecto del dopado con algún metal. Por lo que no hay mucha discusión que se refiera a la variación de los parámetros del mismo material, así como de las condiciones de carga a los cuáles fueron obtenidos.

Por otro lado, la composición de los electrodos en los trabajos varía significativamente teniendo para material activo desde un 75% hasta un 90% y las técnicas electroquímicas no permiten desacoplar la respuesta de los componentes en la fase sólida. Recientemente se demostró que la composición de los electrodos juega un papel importante, una buena distribución de los aditivos favorece el transporte de Li^+ en el compuesto sólido mientras que un exceso o escases de estos componentes comprometen la capacidad y reversibilidad de la celda.

Respecto a las condiciones de carga, se han reportado coeficientes de difusión a diferentes fracciones de litio en el material activo, la tendencia es similar en todos los casos, disminuyendo el coeficiente conforme se la fase $FePO_4$ se forma. A pesar de esto, algunos trabajos indican que hay efectos en las interacciones que no se han considerado lo que no permite describir correctamente los parámetros a diferentes estados de carga durante el funcionamiento de la celda [5].

Riu y col. 2010 realizan un estudio para el $Li_3V_2(PO_4)_3$ estiman los coeficientes de difusión por tres técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica (CV), Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y técnica de valoración galvanostática intermitente (GITT) con la finalidad de discutir los resultados en función del estado de carga y descarga, para ello proponen un coeficiente de difusión real (D^{true}) para el valor donde se encuentra una única fase, y un coeficiente de difusión aparente (D^{app}) donde existen las dos fases del material. La variación de los coeficientes obtenidos es no linear, respuesta que se atribuye a la interacción de los Li^+ con los iones vecinos [6].

Gao y Tang con un electrodo compuesto por $LiFePO_4$ (82 wt.%) carbon black (Super P-Timcal) (10 wt.%) and a PvDF (8 wt.%) reportan valores para tres fracciones de Li^+, de acuerdo a los resultados el coeficiente de difusión decrece conforme se forma la fase $FePO_4$;$1.27x10^{-16}$, $5.35x10^{-17}$, $3.65x10^{-17}$ y $8.82x10^{-18}$ para el $Li_{(1-\delta)}FePO_4$ δ=0, 0.3, 0.6 y 0.9 [7]. Kumar *y col.* para un composite de 80:12:8 (C-$LiFePO_4$ o $LiFePO_4$:PVDF:carbon black) y una concentración de 0.0228 mol cm^{-3} determina valores de 1.28×10^{-15} cm^2s^{-1} and 7.13×10^{-14} cm^2s^{-1} para $LiFePO_4$ y C-$LiFePO_4$ respectivamente [8].

Park *y col.* 2011 utilizan una composición para el electrodo de 85:10:5 ($LiFePO_4$:AC:PvDF) y obtienen valores del coeficiente de difusión a diferentes fracciones de Li^+ en la estructura. Los valores para las fases $FePO_4$ y $LiFePO_4$ se encuentran dentro del rango reportado, sin embargo, para contenidos medios de Li^+ intercalado tanto para el material puro como el dopado con Cr se puede identificar un mínimo [9]. Por otro lado, un mínimo en una fracción de 0.7 de Li^+ en la estructura del material activo se reporta cuando se estiman los coeficientes de difusión del $LiFePO_4$, este valor mínimo de acuerdo a los autores se relaciona con una mayor interacción del Li^+ con la estructura cristalina de acuerdo a los resultados obtenidos usando el modelo de intercalación de Frumklim para describir las interacciones [4].

Liu *y col.* 2006 determinan el coeficiente de difusión para estudiar los efectos de Zn en el material activo usando EIS, la composición de los electrodos de análisis fue de 90:5:5 ($LiFePO_4$:Black carbón:PvDF) con una concentración para el ion de 7.69 $x10^{-3}$ mol cm^{-3} y reportan coeficientes de $9.98x10^{-14}$ y $1.58x10^{-13}$ cm^2 s^{-1} para el $LiFePO_4$ y el $LiFePO_4$-Zn respectivamente [10]. En el mismo año reportaron el estudio de nanocomposites $LiFePO_4$/C variando el porcentaje de C de 0, 5, 10 y 20 % y los resultados muestran que el carbón favorece el coeficiente de difusión ($1.01x10^{-13}$, $9.20x10^{-13}$ y $4.89x10^{-12}$ cm^2 s^{-1}) sin embargo, aún con la misma composición de los electrodos el valor obtenido para el $LiFePO_4$ varía en este trabajo $9.98x10^{-16}$ cm^2 s^{-1} [11]. Una diferencia de dos órdenes de magnitud para el mismo material, sin justificación aparente.

Una herramienta que se ha utilizado para describir y entender el funcionamiento de las celdas de almacenamiento es el modelamiento matemático, la implementación de la teoría del electrodo poroso [13] en los electrodos de baterías ha descrito algunos dispositivos en condiciones particulares. Sin embargo, algunas incertidumbres en la concepción de los modelos no permiten elucidar la importancia de las condiciones de operación en la respuesta obtenida.

Los primeros trabajos para la dinámica de inserción en electrodos porosos desprecian la conductancia respecto al electrolito, las limitaciones cinéticas y la resistencia a la transferencia de carga en la interfase por lo que, en su propuesta los fenómenos difusivos controlan totalmente el proceso de inserción [14]. La propuesta de Doyle y col. [15] considera una resistencia a la transferencia de carga como una aproximación para abordar la interfase y al electrolito con la teoría de solución concentrada, dicha teoría intenta describir el comportamiento iónico en solución de varios componentes. La conceptualización del electrodo considera esferas cuya difusión es constante y único fenómeno en las partículas.

El interés por el proceso de llenado del material activo y sus efectos en los parámetros de transporte de la fase sólida han llevado a propuestas que incluyan el cambio de estructura cristalina característico de materiales como el $LiFePO_4$ el modelo de núcleo decreciente [16] en el cuál un núcleo de fase pobre de litio es rodeado por una fase rica en litio considerando una frontera móvil y es uno de los modelos más aplicados para el proceso de carga y descarga.

Para describir el llenado de las partículas de material activo se han propuesto dos mecanismos; el modelo radial relaciona una dependencia con el radio de la partícula en el cual se forma una interfase $LiFePO_4$/$FePO_4$ móvil en el interior de la partícula por su parte, el modelo mosaico considera que la intercalación del litio forma aglomerados de concentración de Li^+ en la estructura [17]. Estudios recientes han podido demostrar que el llenado del material activo depende de factores como el C-Rate y tamaño de partículas teniendo como resultado que la fase sólida tenga una distribución de concentración de Li^+ dependiente de la distribución de partículas que dan como resultado un estado de carga de la celda [18].

Una de las incertidumbres más importantes de estos modelos es la definición de la fase sólida como el material activo únicamente sin considerar la participación de los componentes adicionales que modifican las propiedades de transporte, los efectos de la caía óhmica debida a las resistencias generadas por una mala distribución del carbón conductor en la preparación del electrodo (composito) se demostraron con el modelo de "reactante resistivo" desarrollado por Thomas en 2008 [19].

El modelo considera una conductividad efectiva resultado de la conductividad intrínseca del material activo y el carbón donde una menor cantidad de carbón en la composición tiene una mejor distribución minimizando las resistencias, retomando esta propuesta Safari y Delacourt [20] plantean un modelo que considera cuatro grupos de partículas con diferentes conectividades entre ellas validando experimentalmente la importancia del reactante resistivo.

Diversos modelos han intentado describir, el comportamiento de una celda a diferentes condiciones de operación determinando parámetros de transporte sin considerar los efectos debidos a la composición del electrodo. En este trabajo se propone, a partir de los principios del electrodo poroso un modelo que considera las propiedades de la fase sólida como un compósito con parámetros efectivos de transporte que dependen de la proporción de los materiales. Dicha propuesta está sustentada en pruebas experimentales que se realizaron para la determinación del coeficiente de difusión en la fase sólida.

II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A. *Preparación de los electrodos*

El electrodo se preparó en una proporción de 80% de LiFePO4, y los aditivos Fluoruro de Polivinilideno (PVDF) y Carbón super-p (Csp) en proporciones iguales, mezclados con N-Metil Pirrolidona hasta su homogenización. La pintura se depositó en un colector de corriente de aluminio con recubrimiento de carbón con ayuda de un aplicador automático MSK-AFA-III-220 de MTI-Corporation para asegurar un espesor homogéneo y se secó a 60°C por dos horas, posteriormente se dejó en una estufa a vacío a 120 °C por 12 horas. La lámina de electrodos ya seca se pasó por una prensa de rodillo eléctrica MSK-HRP-01 de MTI-Corporation a 90°C y posteriormente se cortaron en discos de 1.8 cm de diámetro para su ensamble.

B. *Sistema*

La reacción de media celda Li°/ 1M $LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC /$LiFePO_4$:PVDF-Csp, fue analizada en celdas tipo Ell-Cell Combi que se ensamblaron en una caja de guantes M-BRAUN con atmósfera de argón (O_2 < 0.5 ppm y H_2O < 0.5 ppm). La estabilización de las semi-celdas se llevó a cabo mediante una serie de voltamperometrías cíclicas (CV) y un ciclo de galvanostático de carga-descarga en un intervalo de 2.2 a 4.2 V a C/10. Los coeficientes de difusión a diferentes estados de carga, fueron obtenidos a partir de mediciones de EIS en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 10 mHz en un Multipotenciostato-Galvanostato VMP3 de Bio-Logic Science Intruments. Para asegurar el estado estacionario se dejó un lapso de tiempo entre el punto donde se alcanza el potencial y el de la medición de EIS a potencial de circuito abierto, el tiempo necesario para cada potencial varía aumentando conforme se acerca a la carga y descarga total.

C. *Cálculo de los coeficientes de difusión*

Los valores de los coeficientes de difusión se obtuvieron utilizando la ecuación 1 [21], la cual considera que la densidad de corriente depende de la concentración asumiendo una solución diluía y asume una difusión semi infinita en la zona de bajas frecuencias.

$$D = \frac{R^2T^2}{2A^2n^2F^4C^2\sigma^2}$$

Dónde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, n el número de electrones involucrados en la reacción, F constante de Faraday, C es la concentración del Li^+ en la fase sólida, se consideró un área de 2.58 cm^2 para el electrodo, σ es el coeficiente de Warburg mismo que se obtuvo linealizando la respuesta de impedancia (Z_{re}) con respecto a la frecuencia $\omega^{-1/2}$, seleccionando el intervalo de frecuencias donde se observa el fenómeno difusivo.

III. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

A. *Estabilidad de los electrodos*

Los electrodos se estabilizaron con cinco ciclos de voltamperometría cíclica para asegurar que todos los procesos iniciales involucrados en electrodo se lleven a cabo sin que interfieran con la respuesta de interés. La magnitud de los picos anódico y catódico es similar lo que indica que el electrodo es reversible, y se observa que en el quinto ciclo el electrodo es estable teniendo picos definidos y estrechos y manteniendo el delta de pico casi constante a partir del segundo ciclo.

B. *Carga y descarga de la semicelda*

Para las pruebas de carga y descarga las celdas se ciclaron a una velocidad de C/10, dicha velocidad se relaciona con la corriente que se requiere aplicar para que la celda se cargue en un tiempo aproximado de 10 horas y se calcula directamente con la capacidad teórica y gramos del material activo ($LiFePO_4$) en el electrodo.

Para elucidar la participación de la composición en la respuesta de los electrodos se eligieron dos composiciones cambiando el porcentaje de material activo y manteniendo una proporción 1:1 de los aditivos carbón super-p y PVDF. Los porcentajes de material activo se seleccionaron de 80% por ser una de las más utilizadas y 86% por presentar una mejor respuesta en estudios previos realizados por el grupo de trabajo.

En la figura 1 se presentan las curvas de carga y descarga para dos composiciones de electrodo, la capacidad de es similar

teniendo 150 mAh/g y 140 mAh/g para el 80 y 86 % de $LiFePO_4$ respectivamente. De las curvas se seleccionaron los voltajes 3.45, 3.46, 3.56, 3.71 y 3.9 para la carga (V vs Li/Li°) para determinar los coeficientes de difusión debido a que se ha reportado que es en la etapa final de la carga y descarga de la celda donde los fenómenos difusivos dominan [3].

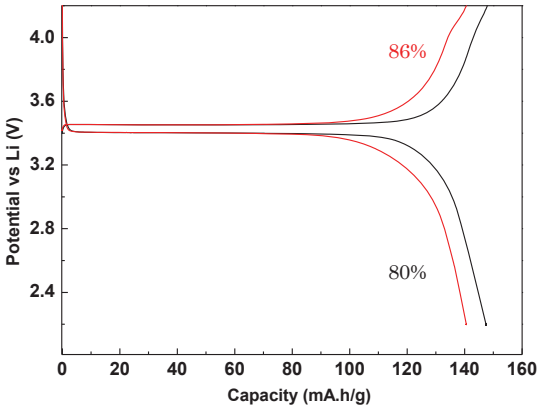


Fig. 1. Curva de carga y descarga donde se indican los voltajes de la media celda Li°/ 1M $LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC /LiFePO4:PVDF-Csp a los que se evaluaron los coeficientes de difusión.

TABLE I. COEFICIENTES DE DIFSUIÓN CALCULADOS A DIFERENTES ESTADOS DE CARGA

Potencial	D (cm^2s^{-1}) - % $LiFePO_4$	
	80 %	*86 %*
3.45 V	$3.57x10^{-13}$	$5.41x10^{-13}$
3.46 V	$1.53x10^{-13}$	$2.80x10^{-13}$
3.56 V	$1.42x10^{-14}$	$5.08x10^{-14}$
3.71 V	$1.57x10^{-15}$	$8.73x10^{-15}$
3.90 V	$1.39x10^{-15}$	$8.02x10^{-15}$

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 1 y son consistentes con los valores reportados en la bibliografía [4-12], disminuyendo conforme se forma a fase vacía de iones Li^+ para ambas composiciones. Sin embargo, los valores son diferentes siendo mayores para un porcentaje de $LiFePO_4$ mayor, lo cual puede estar relacionado con una mejor distribución de los aditivos que para el caso de 86 % de material activo puede presentar menos resistencias favoreciendo el transporte de Li^+.

Los coeficientes de difusión también se relacionaron con capacidad teórica del material activo y se calculó la fracción de llenado correspondiente a cada voltaje en cada electrodo los valores se resumen en la figura 2. Se puede observar que para ambos electrodos los coeficientes de difusión son similares a las fracciones correspondientes, es importante mencionar que la fracción que se estimó para este caso corresponde a una respuesta global de la celda, es decir, no hay certidumbre de que las partículas de material activo tengan esta misma fracción de llenado.

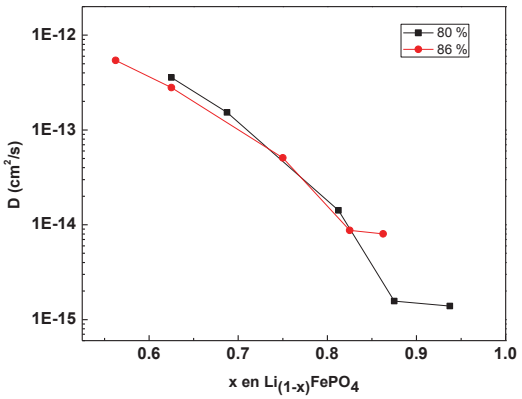


Fig. 2. Valores de los coeficientes de difusión en función de la fracción de llenado de la celda para dos compociones de electrodo.

Los resultados experimentales demuestran que la respuestas varian con respecto a la composición del electrodo sobre todo en la etapa final de la operación de la celda es importante considerar los parámetros de transporte como efectivos en función de las propiedades del composito del que está formado el electrodo ya que las propiedades intrínsecas del $LiFePO_4$ se modifican con la participación de los aditivos.

Por lo anterior es importante desarrollar un modelo que capture dichos efectos para describir macroscópicamente la respuesta de las celdas en función de las condiciones globales de la celda, dicho modelo permitirá elucidar la participacion de los diverso mecanismos acoplados en la celda para

IV. FORMULACIÓN DEL MODELO

A. Descripción del sistema y funcionamiento de una celda de almacenamiento.

Una celda de almacenamiento está formada por los colectores de corriente, electrodos, un separador y una solución electrolítica. Los colectores de corriente cuya conductividad eléctrica es alta, son los responsables del trasporte de los electrones entre los dos electrodos mediante un circuito externo. Los electrodos se caracterizan por ser una matriz sólida porosa depositada sobre los colectores de corriente y se compone por tres materiales; el material activo o de intercalación en el que se lleva a cabo la reacción electroquímica, un aditivo carbón super-p que favorece el transporte electrónico a través de la matriz sólida desde el colector de corriente y un aditivo que favorece el contacto entre los componentes.

Entre los poros de la matriz se encuentra la solución electrolítica que se obtiene al disolver una sal de litio en una mezcla de solventes orgánicos para el caso de estudio $LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC. El separador, es una fibra de vidrio que permita el transporte de la solución electrolítica entre los electrodos sin que estos estén en contacto. Por lo tanto, dos fases coexisten en durante la operación de la celda, una fase

sólida correspondiente a la matriz porosa de los electrodos y una líquida que corresponde al electrolito.

Durante el funcionamiento para el caso particular de la descarga de la celda, los iones litio se encentran almacenados en la estructura del material activo del ánodo, cuando la reacción de oxidación se lleva a cabo los iones litios se transportan por la estructura sólida del electrodo hasta alcanzar a la solución electrolítica llevándose a cabo el transporte de los iones por fenómenos de migración y difusión en ambas fases sólida y líquida. Simultáneamente en el cátodo procesos similares se presentan promoviendo la reducción del material activo y la intercalación del ion Li^+ liberando un electrón que se transporta hacia el colector de corriente lo que permite disponer de la energía almacenada (ecuación 1).

$$FePO_4 + xLi^+ + xe \xrightarrow{descarga} Li_xFePO_4 \qquad (1)$$

Las resistencias al transporte de carga y masa que se presentan en ambas fases sólida y líquida, así como el mecanismo cinético de intercalación limita el funcionamiento de la celda y repercute en la capacidad y por lo tanto en la potencia.

B. Consideraciones.

En base a las pruebas experimentales, el modelo matemático se basa en las siguientes consideraciones:

1. *El transporte de carga y masa se lleva en ambas fases.* En un elemento de volumen de referencia una fracción es ocupada por la fase sólida y los espacios vacíos se ocupan por la fase fluida.
2. *La reacción de intercalación de Li^+ se lleva a cabo en la fase sólida.* La capacidad de almacenamiento depende de la cantidad de material activo presente en el electrodo, los aditivos mejoran las propiedades de transporte electrónico y contacto de los materiales, pero la reacción electroquímica se lleva a cabo únicamente en la estructura del material activo.
3. *La especie química Li^+ está presente en ambas fases.* En la fase acuosa el ion se encuentra solvatado por las moléculas de los solventes orgánicos del electrolito. En la fase sólida se transportan hasta llegar al sitio de reacción en el $LiFePO_4$.
4. *Un balance de masa y carga para cada fase debe establecerse.* La concentración de iones litio en cada fase es dependiente de los mecanismos de transporte y el flux de la especie depende del sentido de operación, carga o descarga.
5. *La resistencia eléctrica total es la suma de todas las resistencias para cada fase.* La resistencia de las fases se define como el recíproco de la conductancia y considera el transporte difusivo y por migración de las especies. El transporte por convección es despreciado.
6. *Electro neutralidad en el elemento de volumen de referencia.* Cualquier carga eléctrica en las fases sólidas o líquida debe ser de igual magnitud en la otra fase.

La formulación del modelo empieza con un balance de masa transitorio para la especie de interés Li^+, expresado como:

$$\frac{\partial c_i^{\ell}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + R_i \qquad (2)$$

En procesos electroquímicos el campo eléctrico provee de la fuerza principal para el movimiento de los iones, por lo que el flux $\mathbf{N}_i$ está definido por la ecuación de Nernst-Plank que toma en cuenta las contribuciones de difusión, migración y convección:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \frac{F}{RT} D_i c_i \nabla \varphi + v c_i \quad (3)$$

C. Balances en la fase liquida.

Para un electrolito binario utilizando la teoría de solución concentrada el flux para el catión se establece como:

$$N_i = -\nu_+ D_i \left(1 - \frac{d \ln c_o}{d \ln c}\right) \nabla c_i - \frac{i t_+^0}{z_+ F} + v_+ c_i v_0$$

Donde v_+ es el número de moles de catión por mol de sal, i la densidad de corriente en la solución. La densidad de corriente en la fase es debida al movimiento de las especies cargadas:

$$i_2 = F \sum z_i N_i \quad (4)$$

Considerando que la concentración se mantiene constante y la movilidad de los iones con la relación de Nernst-Einsten:

$$i_2 = -\kappa \nabla \phi_2 \quad (5)$$

La condición de electro neutralidad para cada fase considera que la región de la interfase que comprende la doble capa eléctrica constituye un volumen muy pequeño comparado con cualquiera de las fases o el electrodo en sí y toma la forma de:

$$\sum z_i c_i = 0$$

Como consecuencia de la asumir electro neutralidad la densidad de corriente total es cero por lo que macroscópicamente la densidad de corriente en la fase líquida es igual a la densidad de corriente en la fase sólida:

$$\nabla \cdot i_1 + \nabla \cdot i_2 = 0$$

D. Procesos en el electrodo fase sólida.

La carga que deja una matriz debe entrar a otra por lo que de las ecuaciones se puede deducir que:

$$\nabla \cdot i_1 = F \sum z_i R_i = a i_n$$

Donde i_n es la densidad de corriente promedio transferida desde la fase porosa a la solución igual al corriente por unidad

de volumen de electrodo (Acm^{-3}) y para una reacción de un solo electrón del tipo:

$$\sum_i s_i M_{i^{z_i}} \longrightarrow ne^-$$

Donde s corresponde al coeficiente estequiométrico.

$$R_i = \frac{as_i}{nF} i_n = \frac{s_i}{nF} \nabla \cdot i_1$$

La reacción de intercalación que ocurre en el porcentaje correspondiente al $LiFePO_4$ material activo de la fase sólida, considera un balance de sitios activos disponibles q_* y sitios ocupados por los iones Li^+ q_{Li^+} que están en función de las constantes cinéticas que dependen del sobre potencial del electrodo.

$$R_i = \delta_{LiFePO_4} \frac{dq_{Li^+}}{dt} = c^{\ell}_{Li^+} k_{in} \left(q_T - q_{Li^+} \right) - k_d q_{Li^+}$$

$$k_{in} = k_o \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) \quad \text{y} \quad k_d = k_o \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right)$$

Donde el sobre potencial está definido como la diferencia de potenciales entre las fases sólidas y liquida:

$$\eta = \left(\phi_1 - \phi_2 \right)$$

Considerando las resistencias que se presentan en la interfase de contacto de la matriz porosa con la fase líquida, la acumulación establecida por la ecuación 2 considera además del término de reacción uno para el transporte de especies entre las fases por lo que el balance global establecido sería:

$$\frac{\partial c_i^s}{\partial t} = -\nabla \cdot N_i + k_g a_s \left(c_i^{\ell} - c_i^s \right) + R_i$$

En la fase sólida el movimiento de los electrones está gobernado por la ley de Ohm.

$$i_{1s} = -\sigma \nabla \phi_s$$

Donde la conductividad efectiva de la matriz porosa está afectada por el cambio de fracción de volumen de la fase conductora, la conductividad inherente de cada fase y la manera en que los materiales están conectados.

V. Modelo Pseudo – Homogéneo para la celda

Considerando un balance macroscópico para la celda de almacenamiento la cual contempla los electrodos y el separador, se sustituye el compuesto del ánodo por litio metálico para desacoplar la respuesta en el cátodo de $LiFePO_4$ teniendo como sistema final una semicelda Li°/ 1M $LiPF_6$ en 1:1:1 EC:DMC:EMC /LiFePO4:PVDF-Csp para la que se plantean los balances de masa y carga para el electrodo y separador.

A. Electrodo.

La fase líquida que se encuentra en la matriz porosa del electrodo en un elemento de volumen se considera junto con la matriz porosa para el balance de masa en el electrodo para la concentración de Li^+ en el electrodo.

$$\frac{\partial C_{Li^+,E}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{Li^+,E} + R_{Li^+}$$

De forma similar para el potencial ψ_E que incluye los potenciales de la fase sólida y líquida y la conductividad efectiva del electrodo como $\kappa_{eff} = (\sigma - \kappa_E)$.

$$\kappa_{eff} \frac{\partial^2 \psi_E}{\partial x^2} = aFR_i + \frac{2RT}{F}(1-t_+)\left(\kappa_E \frac{\partial \ln C_{Li^+,E}}{\partial x} \right)$$

B. Separador.

En el separador, la concentración del Li+ pertenece a la fase líquida del electrolito y el transporte de las especies es ocasionado principalmente por la diferencia de potencial que se establece en la celda y la difusión de las especies.

$$\frac{\partial c_{Li^+,S}}{\partial t} = -\nabla \cdot N_{Li^+,S}$$

El potencial está dado por la fase líquida:

$$-\kappa_S \frac{\partial^2 \phi_S}{\partial x^2} = -\frac{2RT}{F}(1-t_+)\left(\kappa_S \frac{\partial \ln c_{Li^+,S}}{\partial x} \right)$$

C. Condiciones iniciales y de Frontera.

Las condiciones bajo las cuales se sujeta el electrodo considera que en la interfase del electrodo con el colector de corriente no varía ni el potencial ni la concentración.

En x=0 $\kappa_{eff,E} \frac{\partial \psi_E}{\partial x} = 0$ y $D_{eff} \frac{\partial C_E}{\partial x} = 0$

En la interfase de contacto del electrodo con el separador:

En x=L_E $\kappa_{eff,E} \frac{\partial \psi_E}{\partial x} = \kappa_S \frac{\partial \psi_S}{\partial x}$ y $D_{eff,E} \frac{\partial C_E}{\partial x} = k_S c_S$

Una continuidad en el potencial se establece mientras que para la concentración la resistencia debidas al contacto del electrodo con el separador se considera.

En la frontera del litio metálico, $L_E + L_S$:

En x=$L_E + L_S$ $\kappa_s \frac{\partial \psi_S}{\partial x} = I_{app}$ y $D_S \frac{\partial c_S}{\partial x} = 0$

VI. Nomenclatura

C= Concentración global para fases sólida y líquida del electrodo.

c =concentración de iones Li^+

ψ = Potencial global para fases sólida y líquida del electrodo

ϕ = potencial eléctrico

q_{Li^+} =Sitios intercalados por el Li+

q_T =Sitios totales disponibles para la reacción

k = Constante cinética o de transporte

δ_{LiFePO_4} =Densidad del material activo

F = Constante de Faraday
R = Constante de los gases
T = Temperatura

t_+ = número de transporte

I_{app} = corriente aplicada

A. *Sub - índices y super -índices*

ℓ = fase líquida
s = fase sólida
E= Electrodo
S = Separador
i= especie del balance
in= intercalación
d= desintercalación

AGRADECIMIENTOS

Santos Mendoza agradece al CONACyT la beca otorgada para realizar sus estudios de doctorado.

REFERENCES

1. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.* Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.
2. Padhi, A.K., K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *Phospho- olivines as Positive- Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.* Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(4): p. 1188-1194.
3. Prosini, P.P., *Modeling the Voltage Profile for LiFePO4.* Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(10): p. A1925-A1929.
4. Prosini, P.P., et al., *Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO4.* Solid State Ionics, 2002. **148**(1–2): p. 45-51.
5. Zhu, Y. and C. Wang, *Galvanostatic Intermittent Titration Technique for Phase-Transformation Electrodes.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(6): p. 2830-2841.
6. Rui, X.H., et al., *Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li3V2(PO4)3 cathode material.* Electrochimica Acta, 2010. **55**(7): p. 2384-2390.
7. Gao, F. and Z. Tang, *Kinetic behavior of LiFePO4/C cathode material for lithium-ion batteries.* Electrochimica Acta, 2008. **53**(15): p. 5071-5075.
8. Kumar, A., et al., *Structural and Electrochemical Characterization of Pure and Nanocomposite C- Cathodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries.* Journal of Nanotechnology, 2009. **2009**: p. 10.
9. Park, C.K., et al., *Li Ion Diffusivity and Rate Performance of the LiFePO4 Modified by Cr Doping.* Bull. Korean Chem. Soc, 2011. **32**(1): p. 191.
10. Liu, H., et al., *Doping effects of zinc on LiFePO 4 cathode material for lithium ion batteries.* Electrochemistry Communications, 2006. **8**(10): p. 1553-1557.
11. Liu, H., et al., *Kinetic study on LiFePO 4/C nanocomposites synthesized by solid state technique.* Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 717-720.
12. Zaghib, K., et al., *Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO4 as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries.* Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. **8**(4): p. A207-A210.
13. Newman, J. and W. Tiedemann, *Porous-electrode theory with battery applications.* AIChE Journal, 1975. **21**(1): p. 25-41.
14. West, K., T. Jacobsen, and S. Atlung, *Modeling of Porous Insertion Electrodes with Liquid Electrolyte.* Journal of The Electrochemical Society, 1982. **129**(7): p. 1480-1485.
15. Doyle, M., T.F. Fuller, and J. Newman, *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell.* Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(6): p. 1526-1533.
16. Srinivasan, V. and J. Newman, *Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode.* Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(10): p. A1517-A1529.
17. Andersson, A.S. and J.O. Thomas, *The source of first-cycle capacity loss in LiFePO4.* Journal of Power Sources, 2001. **97–98**: p. 498-502.
18. Li, Y., et al., *Dichotomy in the Lithiation Pathway of Ellipsoidal and Platelet LiFePO4 Particles Revealed through Nanoscale Operando State-of-Charge Imaging.* Advanced Functional Materials, 2015. **25**(24): p. 3677-3687.
19. Thomas-Alyea, K.E., *Modeling Resistive-Reactant and Phase-Change Materials in Battery Electrodes.* ECS Transactions, 2008. **16**(13): p. 155-165.
20. Safari, M. and C. Delacourt, *Mathematical Modeling of Lithium Iron Phosphate Electrode: Galvanostatic Charge/Discharge and Path Dependence.* Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(2): p. A63-A73.
21. Bard, A.J., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Edition Wiley ed, ed. 2nd2000.

Powdered eggshell waste: adsorbent of inhibitors in hydrolysate of OFMSW

E. Hernández-Correa[1], H. M. Poggi-Varaldo[1*]. M. T. Ponce-Noyola[1], O. Solorza-Feria[2], L. Romero-Cedillo[1], E. Ríos-Leal[1]
[1]Dept. of Biotechnology and Bioengineering, [2]Dept. of Chemistry-CINVESTAV-IPN
Mexico City, Mexico-*r4cepe@yahoo.com

G. Hernández-Flores
Academic Unit of Earth Science
Autonomous University of Guerrero
Chilpancingo, Mexico

***Abstract*-Energy demand in the upcoming years represent a challenge due to steadily increasing world population, along with oil depletion and global warming. Alternative to fossil fuels are renewable energy resources, such as lignocellulosic biomass than could be used as substrate to produce a wide variety of value-added products such as biofuels in biorefineries. However, due to the complex structure of lignocellulosic substrate, hydrolysis is required to releasing fermentable sugars, yet, fermentation inhibitors are produced (organic acids, furfural, hydroxymethylfurfural, phenolic compounds and heavy metals). These compounds restrict the use organic wastes for biofuel production, and become necessary a step of detoxification. Activated carbon is a common adsorbent, nonetheless the high cost, unspecific adsorption (sugar removed), has led to search for low-cost adsorbents. The aim of this study was to evaluate the effect of powdered eggshell waste (PESW) as adsorbent of toxic/inhibitor compounds present in acid hydrolysates the of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). We obtained 28.3 gL^{-1} of reducing sugars through OFMSW pretreated by dilute sulfuric acid. The hydrolysate was rich in sugars, however, fermentation inhibitors were formed. The highest phenol removal was of 40 mg/g of PESW at pH 9, contact time of 4 h, 300 rpm, and 6% of PESW (w/v). Furfural and hydroxymethyl furfural (HMF) were not removed by adsorption, rather the removal was effected by the lime used for pH adjustment. On the other hand, reducing sugar concentration did not decrease, which was desirable.**

Keywords 5-hydroxymethylfurfural, Detoxification, eggshell waste, hydrolysate of ,OFMSW, Furfural

I. INTRODUCTION

Energy demand in the upcoming years represent a challenge due to steadily increasing world population, along with oil depletion and global warming. Effort are required to meet this increasing energy demand. Alternative to fossil fuels are renewable energy resources, such as biomass, solar, wind, hydropower and geothermal [1].

According to McKendry [2], biomass may be considered as organic matter, in which sunlight energy is stored in chemical bonds, most of the vegetal biomass available is lignocellulosic biomass and includes, inter alia, forestry, agricultural and agroindustrial residues, and organic fraction of municipal solid wastes, that are abundant, renewable and inexpensive feedstocks [3-4].

Lignocellulosic materials consist of by three types of polymers: cellulose, hemicellulose and lignin, that form a complex intermeshed and chemically bonded structure [5]. When subjected to hydrolysis, these polymers release sugars (D-glucose, D-galactose, D-manose, D-xylose, and L-arabinose) than could be used as substrate to produce a wide variety of value-added products such as biofuels, ethanol, xylitol, succinic acid, and other important chemicals [7-10].

Biological and chemical pretreatments have been applied to break down the lignocellulosic residue to their monomeric blocks components. Among chemical treatments, diluted acid hydrolysis has proved to be successful releasing fermentable sugars, and this pretreatment typically reach high sugar concentrations. For instance, 65.5 gL^{-1} of sugars was obtained from organic fraction of municipal solid waste treating with 3% of H_2SO_4 for 45 min at 121 ºC [4]; however, the higher temperature (120-220 °C) and low pH (~2) used in diluted acid pretreatment result in the formation and release of several fermentation inhibitors such as furfural, 5-hydroxymethylfurfural (HMF), organic acids, phenolic compounds [11-12], and heavy metal ions [4].

Most of the inhibitors mentioned above have a deleterious effect in fermentation. Furfural and HMF in general are formed from chemical transformation of xylose and glucose, respectively [13-14]. The removal of inhibitors formed during pretreatment has received considerable attention and has become a requisite for the success of fermentation.

Activated carbon is the most common adsorbent used for inhibitors removal. It has been used for detoxification of a variety of hydrolysates from rice straw [7,15], corncob [12], corn fiber [9], due its effectiveness for successfully remove a wide diversity of pollutants. However, commercially activated carbon has the disadvantage of high cost, difficulty for complete regeneration and unspecific adsorption that occurs through van der Waals forces [16]. Moreover, recently it has been shown that activated carbon can remove sugars from hydrolysate of the OFMSW, which is undesirable [17].

The adsorption of a several pollutants using eggshell waste has been examined in the last decade e.g., phenol compounds, orange 51 [18], fluoride [19], arsenic [20], lignosulfonates

[21], Congo red [22], phenols [23] and metallic cations [24]. However, the application of eggshell waste for removal inhibitors compounds of hydrolysates, specifically furfural and HMF has not been reported in the open literature to the best of our knowledge. In addition, some research has reported that eggshell size particle has an inversely proportional removal effect to the pollutant amount [19].

The aim of this work was to evaluate the adsorptive capacity and possible application of PESW as adsorbent of furfural and HMF from hydrolysates of the OFMSW.

II. Materials and Methods

A. Chemicals

Furfural and 5-(Hydroxymethyl)furfural were provided by Sigma-Aldrich and SAFC, respectively. Eggshell waste was collected from a local bakery, rinsed with tap water and washed with distilled water, dried for 24 h to 50°C. Afterwards, it was ground and sieved through mesh no. 60 (ASTM; 250 µm). The fraction that passed mesh No. 60 was used in the adsorption tests.

B. Dilute acid hydrolysis of organic fraction of solid municipal waste

Fresh OFMSW was collected in the Spring 2016 from cafeteria and administrative office at CINVESTAV, Mexico. The food waste and paper office waste were milled, sieved through mesh no. 40 (ASTM; 425 µm) and then stored separately until use. The dried wastes were mixed in a proportion 3:2 (food waste and paper office waste, respectively) [25].

The dilute acid hydrolysis of OFMSW was carried out in 250 mL Erlenmeyer flask, which were loaded with 5 g of OFMSW in 1:10 relation with diluted acid (w/v) and autoclaved for the time required (393 K, 102 kPa gage).

A 2^2-factorial design was conducted with three replicate and five center points to explore the optimal levels of 2 factors, X_1 and X_2 (sulfuric acid concentration and time, respectively); the response variable was reducing sugars. They were determined by the DNS method [26]. High and low coded and natural variables are shown in Table I.

The factor importance was predicted by Eq. 1 below. Aftewards, obtained through previous factorial design, then the steepest ascent method was applied to improve performance [27].

$$Y = \beta_j + \beta_i X_j + \varepsilon_{ij} \quad (1)$$

Where Y is the predicted response, β_j are the the coefficients, X_j are the factors, and ε_{ij} is the error.

C. Adsorption experiments

The batch adsorption experiments were carried out in 250 mL Erlenmeyer flasks, mixing at 300 rpm, room temperature (25±1 ºC). 100 mL of hydrolysate of OFMSW and 6% of PESW (w/v) were loaded to flaks and the initial pH was adjusted with anhydrous $Ca(OH)_2$ in all cases. The pHs evaluated were 6, 9 and 11.

TABLE I. Experimental levels of the two independent variables.

	Coded variables		Natural Variables	
Run no.	X_1 (H_2SO_4)	X_2 (Time)	H_2SO_4 (%)	Time (min)
1	-1	-1	1	10
2	1	-1	3	10
3	-1	1	1	20
4	1	1	3	20
5	0	0	2	15

Samples were centrifuged at 10 000 g for 10 min to reach adsorbent separation, supernatants were used to determine the content of phenols, furfural, HMF, reducing sugars. The contact time was up to 6 h; samples for analysis were collected at least every 30 minutes.

Total phenols were determined by Prussian blue method [28], using the spectrophotometer Camspec M330 UV-Vis. It has been reported that sugars do not interfere with phenol results. In contrast, sugar interferences occur in the Folin-Ciocalteu method [29]. Furfural and HMF was quantified with HPLC-DAD, separation was performed in a Zorbax Eclipse 0XDB-C18 column (4.6x150mm, 5µm), room temperature [17]. Sugars were determined according to Miller [26]. Models and analysis of reaction kinetics data were performed according to Koner *et al.* [30-32]. Results from hydrolysis of OFMSW were processed using Design-Expert program (software version 10; Stat-Ease, Inc, USA).

Results from the adsorption tests were processed according to mathematical procedures and models reported in Koner et al. [31]

III. Results and Discusion

A. Hydrolysate of the organic fraction of municipal solid waste

Table II shows the values of reducing sugars concentrations obtained in the hydrolysis experiment. When acid concentration was increased, the concentration of reducing sugars also significantly increased, this can be appreciated in Fig. 1. The effect of lengthening the operation time did not result in significant increases of reducing sugars concentrations (TABLE III; Fig. 1)

Actual versus predicted reducing sugars concentrations are shown in Table IV, the maxima value was 28.3 gL^{-1} (run No. 3).

B. Adsorption experiments.

The hydrolysate with higher concentration of sugars was the hydrolysate chosen for adsorption experiments. Its characteristics are shown in Table V. The adsorbent chosen for our work was PESW. Its main characteristics are shown in Table VI. PESW had a high content of $CaCO_3$ (54.3 %).

TABLE II. Reducing sugars obtained through diluted acid hydrolysis experiments.

	Coded variables		Natural Variables		
Run no.	X_1 (H_2SO_4)	X_2 (Time)	H_2SO_4 (%)	Time (min)	Reducing Sugars (gL^{-1})
1	-1	-1	1	10	14.4±0.74
2	1	-1	3	10	22.6±0.46
3	-1	1	1	20	15.5±1.10
4	1	1	3	20	25.4±2.64
5	0	0	2	15	20.2±2.98

TABLE III. Statistical analysis.

Model term	**Value**	**Standard error**	***F* value**	***p* value**
β_0	19.697	0.490	31.520	6.54E-06
β_1	4.530	0.584	60.255	1.94E-06
β_2	0.974	0.584	2.785	0.117

Coefficient of determination (R^2)= 0.8183;
Adjusted R^2= 0.7923;
Coefficient of variation= 10.26.

*$P<0.05$ indicates that model terms are highly significant at the 5% level.

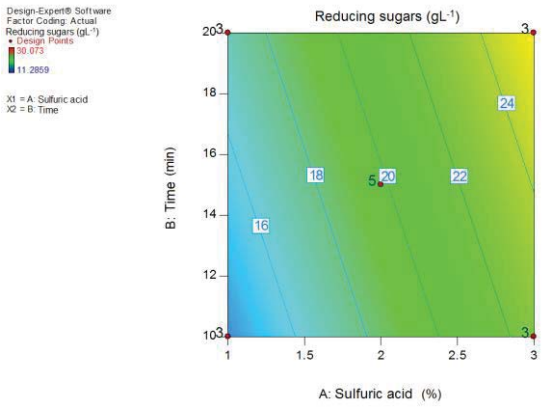


Fig. 1. Contour plot. Effect of sulfuric acid concentration and contact time on reducing sugars concentration of hydrolysates.

TABLE IV. Actual versus predicted reducing sugars concentration: steepest ascent method.

Run no.	**H_2SO_4 (%)**	**Time (min)**	**Reducing sugars (gL^{-1})**			
			Actual	**Predicted**	**Residual**	**Error (%)**
1	2	15	22.8±2.98	19.7	3.1	13.6
2	3	16	26.6±0.31	24.4	2.2	08.3
3	4	17	28.3±0.07	29.2	-0.9	03.2
4	5	18	27.0±0.06	33.9	-6.9	25.6
5	6	19	23.1±0.28	38.6	-15.5	43.0

TABLE V. Characteristics of the non-detoxicated hydrolysate of the organic fraction of municipal solid waste.

Parameter	**Value**
pH	0.5±0.018
Totals phenolic content (gL^{-1} of syringic acid equivalent)	1.36±0.037
Reducing sugars (gL^{-1})	28.3±0.07
Furfural (gL^{-1})	0.69±0.05
HMF (gL^{-1})	1.02±0.09

Phenol removals increased at higher pH, up to 35% at 4 h when PESW was added (Fig. 2). There was a net positive effect of adsorption of phenols noticeably at pH 6 and 11, but there were not significant differences at pH 9 (Fig. 2; TABLE VIII). Higher removals of furfural and HMF were obtained at higher pH.

TABLE VI. Characteristics of the adsorbent powdered eggshell waste (taken from Zulfikar *et al*. [21] and our own data). *Own data: size, pH in distilled water, 20% w/v.

Property*	**Value**
$CaCO_3$ (%)	54.3
pH (H_2O)	8.3-9.17
Cation exchange capacity (meq/100 g)	9.52
Particle porosity	0.0162
Total pore volume (cm^3/g)	0.0065
Real density (g/cm^3)	2.47
Size of particle	<250 µm

However, there was no net positive effect of adsorption of furfural and HMF at all pHs. Finally, no removal of sugars occurred in all the tests. This is a desirable feature since substrate for fermentation is not lost.

The adsorption of phenols by PESW followed the second order model (based on the variable "remaining adsorption capacity of the adsorbent", (q_e -q)) for pH 6 and 11, whereas for pH 9 both fittings 1st order and 2nd order were nearly equivalent (Table VII).

Fig. 3 is the plot of q *vs* √t that is used to determine whether the intraparticle diffusion of pollutant into the adsorbent is the controlling rate of the adsorption. If the plot is a straight line, then that rate is likely the controlling rate on the overall adsorption rate [31-32]. Our results show that the plots were approximately ascending straight lines thus strongly suggesting that the controlling rate of phenol adsorption is likely the slow diffusion intraparticle of the adsorbate into the PESW.

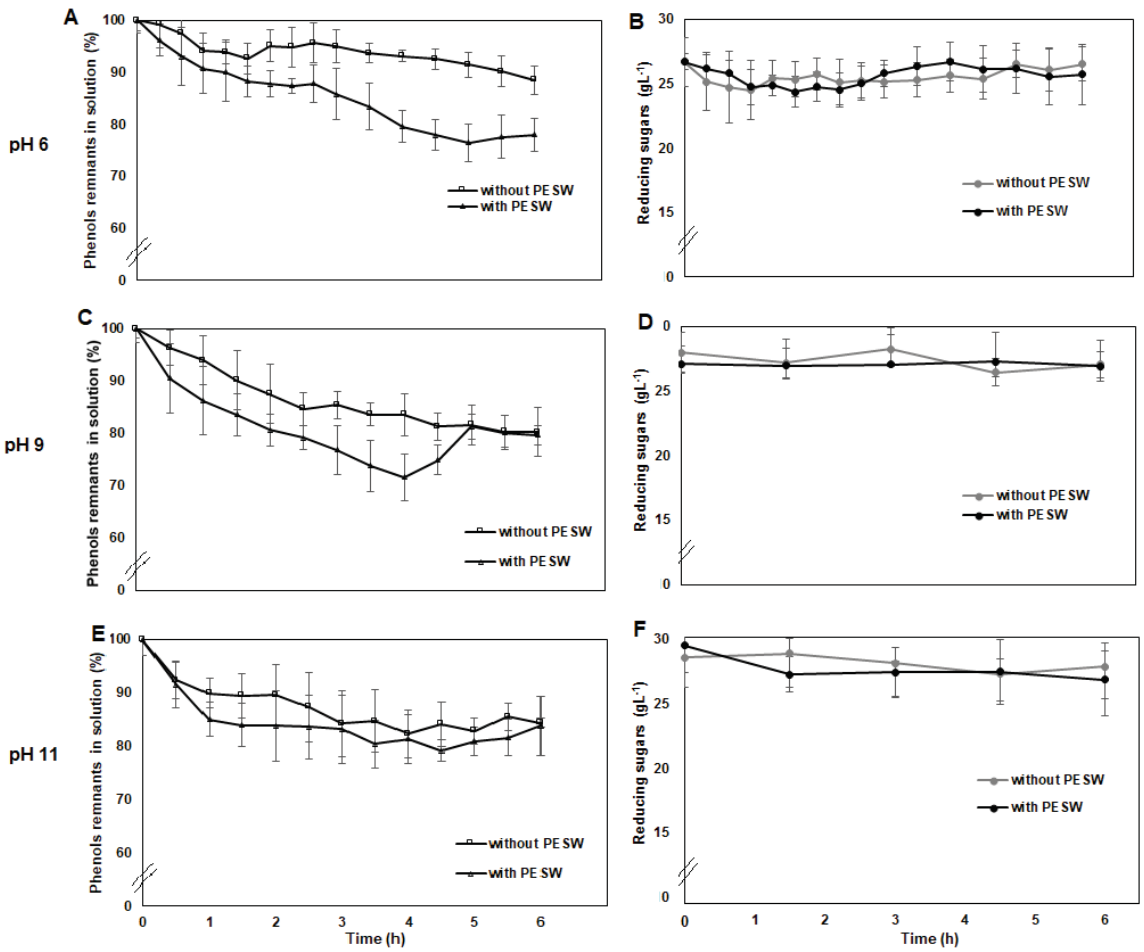


Figure 2. Effect of adsorption of phenols and reducing sugars present in OFMSW dilute acid hydrolysate (amount of powdered eggshell waste: 60 gL^{-1}, agitation 300 rpm, pH 6).

TABLE VII. Fitting of kinetic models to phenol adsorption results.

Treatment	model	R^2	*p*(F)	df	q_e (g/g) (exp)	q_e (g/g) (model)	k_1	k_2	Δq (g/g)	Δq/q_e (%)
6	1st order	0.939	0.00032	6	0.00626	0.00558	0.273	NA	0.00068	12.19
6	2nd order	0.974	0.00026	5	0.00626	0.00488	NA	185.98	0.00138	28.28
9	1st order	0.974	0.00183	4	0.0061	0.00543	0.677	NA	0.00067	12.34
9	2nd order	0.963	0.0188	3	0.0061	0.00665	NA	180.75	-0.0005	-8.27
11	1st order	0.6324	0.108	4	0.00377	0.00253	0.391	NA	0.00124	49.01
11	2nd order	0.935	0.0073	4	0.00377	0.00272	NA	23588.18	0.00105	38.60

[a] R^2 determination coefficient of the regression; [b] *p*(F) probability value of the Fisher statistic; [c] degrees of freedom, [d] q_{exp} experimental amount of phenols adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium, [e] q_e= fitted value of the amount of phenols adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium; [f] k_1=*first order reaction rate constant;* [g] k_2=*first order reaction rate constant;* [h] delta q is the difference $q_{e,exp} - q_{e,\ model}$; i relative error in q_e, percentage

TABLE VIII. Removal efficiencies (in percentages) of fermentation inhibitors: Effect of powdered eggshell waste. Time of operation 4.5 h.

pHa	Adsorbent	Furfural	HMF	Phenols	Reducing sugars
pH 6	without PESW[b]	2.72	10.91	8.49	0.18
	with PESW	2.91	5.96	22.55	0.53
pH 9	without PESW	20.27	15.82	17.06	1.91
	with PESW	22.54	21.04	26.40	2.04
pH 11	without PESW	27.34	33.47	29.59	1.94
	with PESW	29.45	36.78	32.36	1.72

Notes: [a]pH adjusted with lime; [b]powdered eggshell waste.

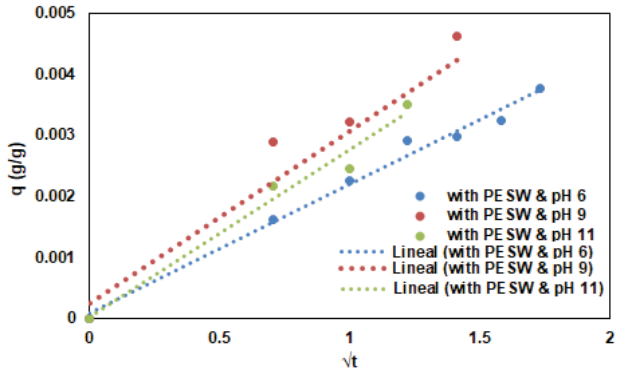


Fig. 3. Plot of q *vs* √t for determining the effect of intraparticle diffusion rate of adsorbate into PESW at different pH

Martínez *et al.* [33] reported a significant reduction of 54.6% of furans only by the addition of $Ca(OH)_2$. However, a loss of sugar of 15.7% was observed after the treatment, whereas total phenolic compounds were not removed at all. Contact time was 30 min. In our work, a 18.66% of total phenolic compounds were removed with overliming (without PESW) only until 4 h and pH 11. When PESW was added to the mix we found significant change of phenol concentration compared to the treatment without PESW (Fig 2A, 2C). Yet, the addition of PESW not contribute to phenols removals at pH 11 (Fig. 2E). The adsorption of phenolics compounds by PESW had already been reported [23,34]. Discounting the phenols removed by overliming (without PESW), the contribution of the adsorption of phenols by only PESW was 29.5, 26.8, and 21.5 mg/g at pH 6, 9 and 11, respectively. Other authors have found phenol removals by PESW of 0.04 mg/g [23], that is much lower comparing with the present work. Probably different agitation rates and contact times were the key parameters; we stirred at 300 rpm and until 6 h of contact time, whereas Daraei et al. [23] stirred at 150 rpm and worked with a shorter contact time of 1.5 h. Interestingly, Giraldo and Moreno-Pijarán [34] used activated carbon obtained from PESW and they report an adsorption of 192 mg/g, this result is six-fold that our work data, but we did not modify the PESW.

IV. Conclusion

Diluted acid hydrolysis is an effective method to rapidly release sugars from lignocel0lulosic residue. In this work, a concentration of 28.3 gL^{-1} of sugars was achieved treating OFSMW with 4% of sulfuric by 17 min.

The highest phenol removal was 40 mg/g of PESW at pH 9 and 4 h. However, at pH 6 and 11 there was a positive, net contribution of the adsorption to the overall phenol removal.

In general, kinetics of removal of phenols fitted adequately the 2nd order model based on the remaining adsorptive capacity of PESW, i.e., $(q_e - q)$. We found some evidence that the adsorption rate was likely controlled by the slow diffusion intraparticle of the adsorbate into the pores of PESW

There was no statistically changes in sugars concentration due to either PESW adsorption or change of pH, which is a desirable feature.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the excellent technical assistance of Ms. Odilia Pérez Avalos, M. Sc. Biotechnology, in chromatographic determinations.

References

[1] A. V. Herzog, T. E Lipman, D. M. Kammen. "Renewable energy sources," Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Forerunner Volume-Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development, 2001.

[2] P. McKendry. "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass,". Bioresource Technology, *83*(1), pp. 37-46, 2002.

[3] J. Goldemberg, S. T. Coelho. "Renewable energy—traditional biomass vs. modern biomass,". Energy Policy, *32*(6), pp. 711-714, 2004.

[4] H. Ghanavati, I. Nahvi, K. Karimi, "Organic fraction of municipal solid waste as a suitable feedstock for the production of lipid by oleaginous yeast *Cryptococcus aerius*,". Waste Management, *38*, pp. 141-148, 2015.

[6] J. Akhtar, A. Idris, R.A. Aziz. "Recent advances in production of succinic acid from lignocellulosic biomass,". Applied Microbiology and Biotechnology, *98*(3), pp. 987-1000, 2014.

[7] S.I. Mussatto, I.C. Roberto. "Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review,". Bioresource Technology, *93*(1), pp. 1-10, 2004.

[8] B. G. Hermann, k. Blok, M.K. Patel. "Producing bio-based bulk chemicals using industrial biotechnology saves energy and combats climate change,". Environmental Science & Technology, *41*(22), pp. 7915-7921, 2007.

[9] R.S. Rao, C.P. Jyothi, R.S. Prakasham, P.N. Sarma, L.V. Rao. "Xylitol production from corn fiber and sugarcane bagasse hydrolysates by *Candida tropicalis*,". Bioresource Technology, *97*(15), pp. 1974-1978, 2006.

[10] H. Zabed, J.N. Sahu, A.N. Boyce, G. Faruq. "Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches,". Renewable and Sustainable Energy Reviews, *66*, pp. 751-774, 2016.

[11] G. Zhang, W.T. French, R. Hernandez, E. Alley, M. Paraschivescu. "Effects of furfural and acetic acid on growth and lipid production from glucose and xylose by

Rhodotorula glutinis,". Biomass and Bioenergy, *35*(1), pp. 734-740, 2011.

[12] X. Zhao, F. Peng, W. Du, C. Liu, D. Liu. "Effects of some inhibitors on the growth and lipid accumulation of oleaginous yeast *Rhodosporidium toruloides* and preparation of biodiesel by enzymatic transesterification of the lipid,". Bioprocess and Biosystems Engineering, *35*(6), pp. 993-1004, 2012.

[13] N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass,". Bioresource Technology, *96*(6), pp. 673-686. 2005.

[14] S. Peleteiro, V. Santos, J.C. Parajó. "Furfural production in biphasic media using an acidic ionic liquid as a catalyst,". Carbohydrate Polymers, *153*, pp. 421-428, 2016.

[15] Mussatto, S. E., & Roberto, I. E. (2001). Hydrolysate detoxification with activated charcoal for xylitol production by *Candida guilliermondii*. Biotechnology Letters, *23*(20), pp. 1681-1684

[16] V. K. Gupta. "Application of low-cost adsorbents for dye removal–A review,". Journal of Environmental Management, *90*(8), pp. 2313-2342, 2009.

[17] E. Hernández-Correa. "Advance Report,". M. Sc. Thesis, Dept Biotechnology and Biochemistry, CINVESTAV-IPN, Mexico City, Mexico, 2016.

[18] Tsai, W. T., Hsien, K. J., Hsu, H. C., Lin, C. M., Lin, K. Y., & Chiu, C. H. (2008). Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. Bioresource Technology, *99*(6), 1623-1629.

[19] R. Bhaumik, N.K. Mondal, B. Das, P. Roy, K.C. Pal, C. Das, A. Baneerjee, A. "Eggshell powder as an adsorbent for removal of fluoride from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,". Journal of Chemistry, *9*(3), pp. 1457-1480, 2012.

[20] I. A. Oke, N.O. Olarinoye, S.R.A. Adewusi. "Adsorption kinetics for arsenic removal from aqueous solutions by untreated powdered eggshell,". Adsorption, *14*(1), pp. 73-83, 2008.

[21] M.A. Zulfikar, E.D. Mariske, S.D. Djajanti. "Adsorption of lignosulfonate compound using powdered eggshells,". Songklanakarin Journal of Science and Technology, *34*(3), pp. 309-316, 2012.

[22] M. A. Zulfikar, H. Setiyanto. "Adsorption of congo red from aqueous solution using powdered eggshell". International Journal. Chemical. Technology. Research, *5*(4), pp. 1532-1540, 2013.

[23] H. Daraei, A. Mittal, M. Noorisepehr, F. Daraei. "Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste,". Environmental Science and Pollution Research, 20(7), pp. 4603-4611, 2013.

[24] W. Zheng, X. Li, Q. Yang, G.M. Zeng, X.X. Shen, Y. Zhang, J.J. Liu. "Adsorption of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste". Journal of Hazardous Materials, *147*(1), pp. 534-539, 2007.

[25] C. Escamilla-Alvarado, T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, H.M. Poggi-Varaldo. "A multivariable evaluation of biohydrogen production by solid substrate fermentation of organic municipal wastes in semi-continuous and batch operation,". International Journal of Hydrogen Energy, *38*(28), pp. 12527-12538, 2013.

[26] G. L. Miller. "Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar,". Analytical Chemistry, *31*(3), pp. 426-428, 1959.

[27] D.C. Montgomery. "Design and analysis of experiments". John Wiley & Sons. pp. 427-500, 2008.

[28] H. D. Graham. "Stabilization of the Prussian blue color in the determination of polyphenols,". Journal of Agricultural and Food Chemistry, *40*(5), pp. 801-805, 1992.

[29] T. Margraf, A.R. Karnopp, N.D. Rosso, D. Granato. "Comparison between Folin-Ciocalteu and Prussian Blue Assays to Estimate the Total Phenolic Content of Juices and Teas Using 96-Well Microplates,". Journal of food science, *80*(11), pp. C2397-C2403, 2015.

[30] I.V. Robles-González, E. Ríos-Leal, J. Galíndez-Mayer, Caffarel-Méndez, Barrera-Cortés, F. Esparza-García, H.M. Poggi-Varaldo. "Comportamiento adsortivo-desortivo del lindano en un suelo agrícola. Interciencia". 31(4): pp. 305-308, 2006.

[31] S. Koner, A. Pal, A. Adak. "Adsorption of 2, 4-D herbicide from water environment on modified silica gel factory waste,". Water Environment Research, *85*(11), pp. 2147-2156, 2013.

[32] W. J. Weber, J.C. Morris. "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution,". Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (17), pp 31–60.

[33] A. Martinez, M.E. Rodriguez, S.W. York, J.F. Preston, L.O. Ingram. "Effects of $Ca(OH)_2$ treatments (overliming) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates. Biotechnology and Bioengineering, *69*(5), pp. 526-536, 2000.

[34] L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. "Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells,". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, *106*, pp 41-47, 2014.

NOTACIÓN

HMF	5-hydroxymethylfurfural
OFMSW	organic fraction of municipal solid waste
PESW	powdered eggshell waste
ANDEVA	Análisis de varianza
q_{exp}	experimental amount of phenols adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium
q_e	fitted value of the amount of phenols adsorbed per unit mass of adsorbent at equilibrium
k_1	first order reaction rate constant
k_2	first order reaction rate constant
Δq	difference $q_{e,exp} - q_{e,\ model}$
i	relative error in q_e, percentage

Análisis del efecto del alcohol en la transesterificación heterogénea de aceite crudo de palma

L.M. Martínez Garavito
Grupo GIADAI, Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ, Km 14 vía Bucaramanga, Barrancabermeja, Santander, COLOMBIA
luisa.martinez@unipaz.edu.co

E.M. Morales-Valencia
Grupo GIADAI, Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ, Km 14 vía Bucaramanga, Barrancabermeja, Santander, COLOMBIA
edgar.morales@unipaz.edu.co

E.A. Velasco Rozo
Grupo GIADAI, Instituto Universitario de la Paz-UNIPAZ, Km 14 vía Bucaramanga, Barrancabermeja, Santander, COLOMBIA
edwin.velasco@unipaz.edu.co

C.O. Castillo Ariza
Grupo de Procesos de Transporte y Reacción en Sistemas Multifásicos, Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa, Ciudad de México
MÉXICO
*coca@xanum.uam.mx

Resumen*—Se estudió la transesterificación heterogénea de aceite crudo de palma en un reactor por lotes durante 4 h a 60 °C, 420 rpm y presión atmosférica, evaluando el efecto de la relación molar aceite/alcohol (1:30 y 1:40), la naturaleza del alcohol (metanol, etanol y butanol) y la activación del catalizador en mezcla con cada alcohol a 28 °C durante 1 h, previo a cada reacción. El aceite se caracterizó de acuerdo a las normas NTC 218, 287, 335, 283 y 336 para determinar respectivamente el contenido de ácidos grasos libres, humedad y materia volátil, índice de saponificación, índice de yodo y densidad. El catalizador (CaO) se obtuvo por calcinación de cal hidratada comercial a 900 ºC y fue caracterizado por FT-IR antes y después de ser activado. Los productos de reacción fueron caracterizados por cromatografía de gases de acuerdo con la norma EN 14103. Se determinó que en las reacciones sin activación, el butanol es el que propicia mayor rendimiento a alquil ésteres de ácidos grasos mientras que en las reacciones con activación es el metanol. En contraste, las reacciones con etanol presentaron la menor formación de alquil ésteres. La activación del catalizador influenció de manera positiva la transesterificación especialmente en presencia de metanol. De acuerdo con los análisis FT-IR el aumento en el rendimiento de la reacción de transesterificación está relacionado con la presencia de grupos C-H en la superficie del catalizador, los cuales pueden asociarse a la formación de grupos alcoxi como consecuencia de la adsorción del alcohol en los sitios Ca.

Keywords*— *FT-IR; grupo alcoxi; alquilésteres; catálisis heterogénea; triglicéridos.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años los biocombustibles se han convertido en una alternativa a los combustibles líquidos obtenidos a partir de fuentes de origen fósil. Su producción es técnicamente factible, son económicamente competitivos, y presentan un menor impacto ambiental en comparación a los combustibles tradicionales [1, 2]. El biodiésel es producido a partir de aceites vegetales o grasas animales, donde los triglicéridos en presencia de un alcohol y un catalizador son transformados por reacciones de esterificación y transesterificación a alquil ésteres de ácidos grasos (FAAES) [3, 4]. La gran producción de aceite de palma en comparación a otros aceites como el de soya y canola lo hace uno de los aceites vegetales más utilizados para la producción de biodiésel a nivel mundial [5-7]. Hoy en día la producción industrial de biodiésel emplea principalmente catálisis homogénea donde el catalizador está en la misma fase que los reactivos, generando altas velocidades de reacción y altos rendimientos. Sin embargo, este proceso genera algunas desventajas como la necesidad de procesos adicionales para remover el catalizador y lograr purificar el biodiésel y el glicerol, este proceso es dispendioso y requiere el uso de etapas de neutralización, lavado y secado, las cuales no solo aumentan el costo de producción, si no que generan problemas de contaminación por los efluentes que se producen [8, 9]. La catálisis heterogénea nace como una alternativa para poder resolver los inconvenientes ambientales y operacionales que se presentan actualmente en la producción tradicional de biodiésel. Sin embargo, la catálisis heterogénea presenta rendimientos más bajos en relación con la homogénea, debido a que la mezcla de reacción está conformada por tres fases: aceite-alcohol-catalizador, lo cual genera dificultades de difusión en las fases y por ende se genera una velocidad de reacción más lenta [10]. La industria y la academia en búsqueda de mejorar los rendimientos a biodiésel al utilizar catálisis heterogénea han estudiado diferentes parámetros de reacción como: la temperatura, la presión, la naturaleza del catalizador, la relación aceite/alcohol, el tipo de alcohol, y uso de cosolventes para mejorar la miscibilidad entre el aceite y el

alcohol [11, 12]. Sin embargo, poca información se tiene actualmente sobre la activación del catalizador y su relación con el tipo de alcohol a utilizar, sobre la reacción de transesterificación de aceite crudo. Es por esta razón que en el presente trabajo se estudia el efecto de la activación del catalizador de CaO utilizando alcoholes de diferente naturaleza como el metanol, etanol y butanol. La formación de los grupos alcoxi durante la activación, los cuales son posibles sitios activos de la reacción, son evaluados por espectroscopia infrarroja (FT-IR) y son correlacionados con el rendimiento a FAAES en la transesterificación de aceite crudo de palma.

II. METODOLOGÍA

A. Síntesis y pretratamientos del catalizador y el aceite

Los catalizadores se obtuvieron a partir de cal hidratada (Cal) adquirida en una comercializadora local (Inyesa Ltda.). La cal fue macerada y tamizada hasta obtener un tamaño promedio de 180 µm. Posteriormente se secó a 120 ºC durante 2 h y se calcinó a 900 ºC durante 6 h en mufla (Terrígeno, modelo B8, serie 2378). La cal calcinada (CaO) fue activada en presencia de metanol (CaO/M), etanol (CaO/E) o butanol (CaO/B) durante 1 h con el fin de formar sitios superficiales alcoxi.

Como fuente de triglicéridos se utilizó aceite crudo de palma suministrado por la empresa extractora La Gloria S.A.S. ubicada en el kilómetro 5.5 vía Cesar, Colombia. El aceite se filtró a 60 ºC usando papel filtro (Whatman) con tamaño de poro >150 µm.

B. Caracterizaciones

La cal fresca y calcinada, antes y después de su activación, fue evaluada por FT-IR utilizando un SHIMADZU modelo IR Affinity-1, con una relación S/N 30.000:1 y una resolución máxima de 0,5 cm^{-1}. Previo al análisis la cal fue secada a 80 ºC durante 1 h en un horno de secado, enfriada hasta la temperatura ambiente en desecador, mezclada al 2 % en peso con KBr y prensada manualmente hasta obtener una pastilla.

El aceite crudo de palma fue analizado por cromatografía de gases de acuerdo con la norma internacional AACC Method 58-18, utilizando un Hewlett –Packard 6890 provisto con una columna capilar HP-FFAP (0,32 mm x 50 m, 0,25 µm), un inyector Split/Splitless a presión constante y un detector de ionización de flama (FID), ambos a 250°C. El horno se operó a una temperatura constante de 200°C, se utilizó helio como gas de arrastre y un volumen de inyección 1 µL. A partir del perfil de ácidos grasos se determinó el peso molar. El aceite también se caracterizó por determinación de ácidos grasos libres, humedad y materia volátil, índice de saponificación, índice de peróxidos e índice de yodo y densidad conforme a las normas técnicas NTC 218, 287, 335, 236, 283 y 336, respectivamente.

C. Evaluación catalítica del catalizador

Se utilizó un sistema de reacción por lotes compuesto por un balón de tres bocas con sistemas de muestreo, condensación, control de temperatura y agitación magnética. En las reacciones de transesterificación sin activación del catalizador, el reactor se cargó con aceite crudo de palma, cal calcinada y alcohol a temperatura ambiente y agitación constante de 420 rpm, y subsecuentemente se calentó a 60 ºC durante 4 h manteniendo la agitación. En las reacciones con activación, primero se adicionaron al reactor la cal calcinada y el alcohol manteniéndose en contacto a temperatura ambiente y 420 rpm durante una hora. Después de este periodo se agregó el aceite y se calentó la mezcla a 60 ºC durante 4 h bajo las condiciones de agitación establecidas. Se seleccionaron tres alcoholes: metanol grado analítico (99.8%, Panreac), etanol grado analítico (99.8%, Panreac) y butanol para análisis (99%, Merck). En algunos casos el catalizador se retiró del sistema de reacción después de la activación para ser caracterizado. Al finalizar el tiempo de reacción, en ambos casos, con y sin activación, el producto fue separado y almacenado en frascos de vidrio. La masa del aceite y alcohol en todas las reacciones fue de 60 g, no obstante las cantidades relativas de estos reactivos variaron de acuerdo a la relación molar aceite:alcohol de 1:20 y 1:30. Se utilizó 3 % en peso de catalizador con respecto al peso del aceite. El cálculo de la masa del aceite y el alcohol se realizó mediante (1) y (2).

$$m_0 = \frac{m_T}{R\left(\frac{PM_a}{PM_0}\right) + 1} \quad (1)$$

$$m_a = m_T - m_0 \quad (2)$$

Donde m_o es la masa de aceite, m_a corresponde a la masa de alcohol, m_T equivale a la masa total, PM_a corresponde al peso molecular del alcohol, PM_O es peso molecular del aceite (g/mol) y R es la relación molar alcohol/aceite.

Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases, en términos de porcentaje de alquilésteres de ácidos grasos (FAAES) de acuerdo con la norma EN 14103, utilizando un Hewlett –Packard 5890, provisto con una columna capilar *Agilent select Biodiesel* para FAME (0.32 mm x 30 cm, 0.25 µm) con inyector Split/Splitless a presión constante y detector de ionización de flama (FID) a 250°C. El horno se programó a una temperatura constante de 210°C, y el gas de arrastre utilizado fue helio a una presión de 12 psi. Para el análisis, las muestra del producto de cada reacción, se disolvieron en n-heptano al 5% en peso y se agitaron en una centrifuga a 6 rpm (Spectrafuge 6Cx1000) por 5 min/s. Posteriormente, se inyectó un volumen de 1 µL de muestra al cromatógrafo.

III. RESULTADOS

A. Características fisicoquímcas del aceite crudo de palma

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la composición química del aceite crudo de palma en términos de ácidos grasos. De acuerdo con estos resultados los ácidos predominantes en el aceite de palma son el palmítico (38,13 %), oleico (44,93 %) y linoléico (8,95 %), y en efecto el

porcentaje de ácidos grasos saturados (44,78 %) es menor al porcentaje de ácidos grasos insaturados (55,22 %): mono (45,91 %) y poliinsaturados (9,31 %). Los valores reportados en la Tabla 1 fueron utilizados en la determinación del peso molar del aceite, el cual fue 746,6 g/mol; al compararse con reportes literarios se observa que esta cantidad es inferior a las consultadas para aceite crudo [13] y refinado [14]. Tales diferencias pueden estar asociadas con el alto contenido de ácido palmítico, el cual tiene menor peso molecular que los otros ácidos preponderantes, mencionados anteriormente.

TABLA 1. Perfil de ácidos grasos del aceite crudo de palma

ÁCIDO GRASO	Concentración (% p/p)
Láurico (C12:0)	0,22
Mirístico (C14:0)	0,74
Pentadecanoico (C15:0)	0,05
Palmítico (C16:0)	38,13
Palmitoleico (C16:1)	0,13
Margárico (C17:0)	0,10
Esteárico (C18:0)	4,97
Oleico (C18:1n9c)	44,93
Vaccenico (C18:1n7c)	0,67
Linoleico (C18:2n6c)	8,95
a-Linoleico (C18:3n3)	0,28
Arachídico (C20:0)	0,46
Gondoico (C20:1n9)	0,18
Eicosapentaenoico (C20:5n3)	0,09
Lignocérico (C24:0)	0,11

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del aceite crudo de palma. Se observa que estos resultados son cercanos a los reportados en la literatura para aceite crudo [14-17] pero superiores a los reportados para aceite refinado [13, 18, 19], excepto los valores de humedad que son comparativamente inferiores que los de aceite crudo y refinado [15, 18].

A partir de los resultados presentados en la Tabla 2 se pueden realizar varias consideraciones: debido al alto valor de acidez se requiere utilizar un exceso de alcohol en las reacciones de transesterificación [14], tal como se propuso en este trabajo (relaciones molares aceite:alcohol de 1:30 y 1:40); las altas cantidades de acidez e índice de saponificación indican que el aceite es propenso a la saponificación en presencia de especies OH^-; el alto valor de índice de peróxidos revela inestabilidad o reactividad para la autoxidación [20, 21] y; el alto índice de yodo (57,6 g yodo/100 g aceite) demuestra un elevado contenido de insaturaciones en los triglicéridos, lo cual es coherente con lo reportado en la Tabla 1.

TABLA 2. Parámetros fisicoquímicos del aceite crudo de palma

PARÁMETRO	VALOR
Ácidos grasos libres (%)	2,82
Índice de saponificación (mg KOH/g aceite)	225,5
Humedad y materia volátil (%)	0,07
Densidad (g/ml)	0,8782
Índice de peróxidos (g/ml)	3,6
Índice de yodo (g yodo/100 g aceite)	57,6

B. Efecto de la calcinación y la activación de la cal sobre los grupos superficiales del catalizador

En la Fig. 1 se presentan los espectros FT-IR de las muestras de cal sin calcinar (Cal) y cal calcinada (CaO). En estos resultados se observan las siguientes señales: una amplia banda entre 400 y 500 cm^{-1} y un pico a 534 cm^{-1} asociados a las vibraciones de estiramiento del enlace Ca-O [22, 23]; picos a 717 y 876 cm^{-1} que pueden estar relacionados con los modos de vibración de flexión fuera del plano del grupo CO_3^{-2} y de estiramiento asimétrico del grupo C-O provenientes de la especie $CaCO_3$ [23, 24], otras señales cercanas a 852 y 920 cm^{-1} también pueden vincularse con vibraciones del grupo CO_3^{-2}; un pico a 1420 cm^{-1}, una banda centrada a 1470 cm^{-1} y dos picos adyacentes a 2330 y 2360 cm^{-1} que pueden ser atribuidos a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo O-C-O [23-25]; una banda ancha centrada en 3450 cm^{-1} relacionada con vibraciones de estiramiento del grupo O-H provenientes de agua adsorbida [22]; y un pico de absorción a 3645 cm^{-1} asociado a los grupos OH de la especie $Ca(OH)_2$ [22, 26, 27]. De acuerdo con los resultados presentados se puede afirmar que la cal está compuesta primordialmente por $Ca(OH)_2$, CaO, $CaCO_3$ y H_2O adsorbida, y que en la etapa de calcinación este material disminuye su contenido de $Ca(OH)_2$ y H_2O pero aumenta su contenido de CaO. Esta evidencia permite inferir, tal como lo han mencionado otros autores [26], que durante la calcinación ocurre la siguiente reacción química (3):

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CaO + H_2O \quad (3)$$

Debido a que la temperatura de calcinación utilizada fue 900 ºC, se esperaba que los grupos $CaCO_3$ existentes en la cal hidratada se transformaran en CaO [28], sin embargo, en los espectros mostrados en la Fig. 1 se puede observar que tras el proceso de calcinación ciertos picos asociados a $CaCO_3$ disminuyen su intensidad, pero en otros se incrementa. Tal comportamiento puede ser explicado si se tienen en cuenta dos factores: i) que cada pico puede significar una fortaleza del enlace químico entre el CO_2 y el Ca, y ii) que es probable que durante la calcinación si ocurra la reacción química representada mediante (4), pero que después del proceso de calcinación, al ser expuesto el catalizador a las condiciones atmosféricas, ocurriera la adsorción de grupos CO_2 [23], y naturalmente, las intensidades de la señal para los grupos O-C-

O provenientes del $CaCO_3$ del material y el CO_2 adsorbido serían relativamente diferentes. Según [29], lo anterior es un indicador de la presencia de sitios básicos fuertes en el CaO que favorecen el proceso catalítico implicado en la transesterificación de triglicéridos.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \quad (4)$$

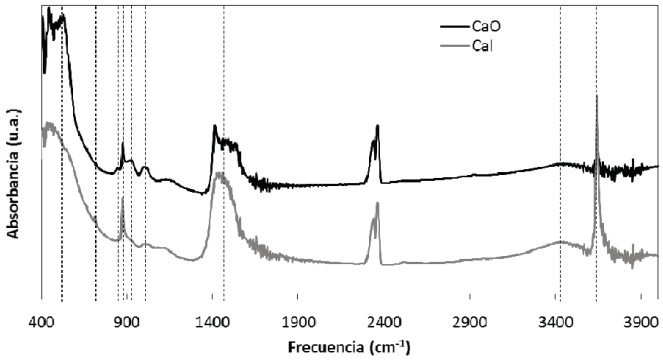


Fig. 1. Espectro FT-IR de la cal calcinada (CaO) y sin calcinar (Cal). Las líneas punteadas indican los picos que presentan diferencias observables entre los dos espectros.

El catalizador también fue analizado por FT-IR después de los procesos de activación con los distintos alcoholes y relaciones molares aceite:alcohol, sin embargo en estos espectros no se observaron cambios significativos excepto en la región comprendida entre 2500 y 3100 cm^{-1} mostrada en la Fig. 2. En este intervalo de frecuencia se observan 4 picos fácilmente distinguibles a 2866, 2872, 2930 y 2956 cm^{-1}, relacionados con las vibraciones de estiramiento de grupos alcanos provenientes de especies de tipo alcoxi presentes en el catalizador [29-31], adsorbidos preferentemente en sitios básicos fuertes [28]. A partir de estos resultados se puede inferir que la intensidad de los picos observados en la Fig. 2 está relacionada con la adsorción de especies C-H, que en el contexto del proceso de activación, deben provenir de los alcoholes utilizados. En el caso de las activaciones metanólica (CaO/M) y butanólica (CaO/B) se observa mayor intensidad de dichos picos a una relación de 1:40 y 1:30, respectivamente, mientras que en el caso de la activación etanólica (CaO/E) no se observa la presencia de estos picos. También se puede identificar un comportamiento en la intensidad de los picos único para cada tipo de alcohol, por ejemplo, el butanol promueve el incremento de los picos a 2872 y 2956 cm^{-1}, mientras que el metanol promueve primordialmente el incremento de los picos a 2866 y 2930 cm^{-1}. Esta manifestación de la identidad de las especies alcoxi adsorbidas no ha sido documentada previamente, sin embargo, es probable que se deba a que de acuerdo al tamaño de la cadena del alcohol cambia la fortaleza de la adsorción y en efecto la frecuencia de aparición del grupo C-H.

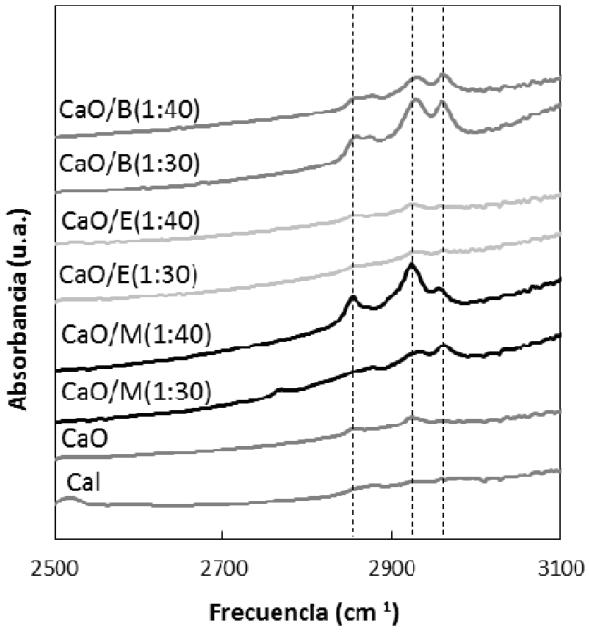


Fig. 21. Espectro FT-IR en la región entre 2500 y 3100 cm^{-1} del catalizador antes (Cal) y después de ser calcinado (CaO) y activado con metanol (CaO/M), etanol (CaO/E) o butanol (CaO/B) utilizando relaciones molares aceite:alcohol de 1:30 y 1:40.

C. Estudio de la transesterificación de aceite crudo de palma

El aceite crudo de palma, compuesto principalmente por triglicéridos de ácido palmítico, oleico y linoleico, como se muestra en la Tabla 1, puede ser transesterificado en presencia de un catalizador básico como el CaO manteniendo un importante exceso de alcohol [14]. De acuerdo con diferentes autores [9, 10], la producción de alquilesteres de acidos grasos (FAAES) vía transesterificación heterogénea ocurre mediante una serie de fenómenos químicos superficiales que pueden resumirse en: i) los grupos grupos $R- O^-$ y H^+ del alcohol se adsorben en el catalizador y reaccionan con los sitios Ca^+ y O^- formando grupos Ca-O-R y O-H y simultáneamente moléculas de triglicéridos se absorben en un sitios Ca^+. ii) ataque del grupo alcoxi ($R- O^-$) del alcohol adsorbido al enlace del grupo carbonilo del triglicérido adsorbido causando un rompimiento que da lugar a la formación del primer éster y el anión del diglicérido y, iii) desorción del éster y regeneración del CaO ocasionando otro ciclo catalítico. De igual forma ocurre la conversión de diglicérido y monoglicérido hasta obtener tres moléculas de ester, glicerol y CaO. Debido a que esta reacción puede ser influenciada por la naturaleza y concentración de los reactivos, en este trabajo se realizó la transesterificación de aceite crudo de palma con metanol, etanol o butanol utilizando cal calcinada y activada; los resultados se presentan en la Fig. 3. En general, en esta figura se observa que el aumento de la relación molar aceite:alcohol en las reacciones sin activación disminuye el rendimiento de la reacción, mientras que en las reacciones con activación lo incrementa, exceptuando las reacciones con butanol. Al comparar el efecto de la etapa de activación sobre la transesterificación se observa que influye favorablemente en la producción de FAAES. Estos resultados

también fueron observados previamente en rangos de la relación molar aceite:alcohol entre 1:6 y 1:20, no obstante, para reacciones con aceite refinado [26].

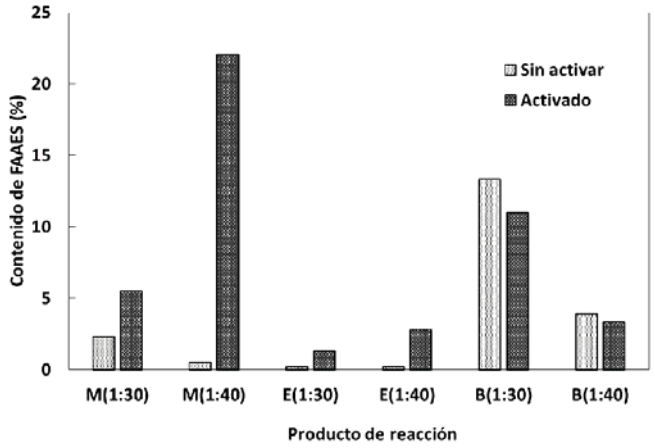


Fig. 3. Contenido de FAAES en el producto de las reacciones de transesterificación utilizando metanol (M), etanol (E) y butanol (B) y dos relaciones molares aceite:alcohol (1:30 y 1:40).

Los comportamientos observados en la Fig. 3 se relacionan sustancialmente con los fenómenos de superficie mencionados anteriormente. Debido a que el proceso catalítico ocurre primordialmente por difusión y absorción de reactivos en el catalizador [3, 29], es posible que el aumento de la relación molar aceite:alcohol (que disminuye la concentración del aceite) cause una disminución en la difusión y por ende en el rendimiento de la reacción. Según la ley de Fick, la difusión está relacionada directamente con la concentración, por lo tanto a una menor concentración de aceite promoverá a una menor difusión lo que disminuye el rendimiento de los productos, tal como se observa para las reacciones sin activación reportadas en la Fig. 3. El comportamiento observado en la formación de FAAES a causa del proceso de activación, está íntimamente relacionado con la promoción de la adsorción de los grupos $R\text{-}O^-$; como se comentó anteriormente, esta adsorción da lugar a la transesterificación. Por otra parte, la variación en el rendimiento de la reacción con metanol y butanol frente al etanol, también mostrado en la Fig. 3, puede tener lugar ya que a diferencia de los otros alcoholes, el etanol puede promover la formación de microemulsiones, las cuales hacen que las moléculas de triglicéridos se agrupen y se formen clústeres de alto peso molecular, haciendo más difícil su difusión en los sitios activos del catalizador (CaO) y en efecto su transesterificación [11, 12].

Existe una relación entre los resultados del análisis FT-IR de los catalizadores (Fig. 2) con los resultados de los rendimientos de reacción (Fig. 1), ya que se observa que la intensidad de los picos asociados a grupos alcoxi adsorbidos es mayor en las reacciones que presentaron la mayor formación de FAAES. Esto indica que la reacción de transesterificación ocurrió por la adsorción de los iones $R\text{-}O^-$ de cada alcohol en el catalizador, tal como se discutió previamente, y que esta adsorción se incrementó en la etapa de activación, así mismo, esta adsorción fue mayor al aumentar la relación molar aceite:alcohol y en efecto el rendimiento de la reacción.

IV. CONCLUSIONES

La calcinación a 900 ºC de cal hidrata es una estrategia económica y técnicamente viable para la obtención de un material a base de CaO capaz de catalizar reacciones de transesterificación de aceite crudo de palma. Esta actividad es sensible de mejorarse vía activación con alcohol debido a que se promueve la formación de grupos superficiales alcoxi (Ca-O-R, detectados por FT-IR a 2866-2956 cm^{-1}), los cuales están directamente implicados en la formación de alquil ésteres. La naturaleza del alcohol, al menos en sistemas con relación molar aceite:alcohol aceite entre 1:30 y 1:40, puede modificar el desempeño del catalizador, con metanol se obtiene un contenido máximo de FAAES en el producto de 23 % en peso, mientras que utilizando butanol el contenido se disminuye a 12 % y etanol a 3 %, aproximadamente. No obstante, el efecto de cada alcohol se ve modificado por el incremento en la relación molar, que para el caso del metanol lo aumenta mientras que con el butanol lo disminuye.

REFERENCIAS

[1] M. Hajjari, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, and H. Ghanavati, "A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 72, pp. 445-464, 5// 2017.

[2] R. L. Naylor and M. M. Higgins, "The political economy of biodiesel in an era of low oil prices," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 77, pp. 695-705, 9// 2017.

[3] P. Verma and M. P. Sharma, "Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 62, pp. 1063-1071, 2016/09/01/ 2016.

[4] W.-B. Zhang, "Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 16, pp. 6048-6058, 2012/10/01/ 2012.

[5] R. Khatun, M. I. H. Reza, M. Moniruzzaman, and Z. Yaakob, "Sustainable oil palm industry: The possibilities," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 76, pp. 608-619, 9// 2017.

[6] M. H. Mat Yasin, R. Mamat, G. Najafi, O. M. Ali, A. F. Yusop, and M. H. Ali, "Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 79, pp. 1034-1049, 11// 2017.

[7] P. Benjumea, J. Agudelo, and A. Agudelo, "Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends," *Fuel,* vol. 87, pp. 2069-2075, 2008/08/01/ 2008.

[8] G. Knothe and L. F. Razon, "Biodiesel fuels," *Progress in Energy and Combustion Science,* vol. 58, pp. 36-59, 1// 2017.

[9] S. Mekhilef, S. Siga, and R. Saidur, "A review on palm oil biodiesel as a source of renewable fuel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 15, pp. 1937-1949, 2011/05/01/ 2011.

[10] M. Zabeti, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, "Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review," *Fuel Processing Technology,* vol. 90, pp. 770-777, 2009/06/01/ 2009.

[11] I. A. Musa, "The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process," *Egyptian Journal of Petroleum,* vol. 25, pp. 21-31, 2016/03/01/ 2016.

[12] P. C. Narváez, M. A. Noriega, and J. G. Cadavid, "Kinetics of palm oil ethanolysis," *Energy,* vol. 83, pp. 337-342, 2015/04/01/ 2015.

[13] N. Sootchiewcharn, L. Attanatho, and P. Reubroycharoen, "Biodiesel Production from Refined Palm Oil using Supercritical Ethyl Acetate in A Microreactor," *Energy Procedia,* vol. 79, pp. 697-703, 2015/11/01/ 2015.

[14] E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, and A. Ishizaki, "Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties," *Process Biochemistry,* vol. 37, pp. 65-71, 2001/09/01/ 2001.

[15] J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias, and R. Sánchez-Vázquez, "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts," *Chemical Engineering Journal,* vol. 161, pp. 323-331, 2010/07/15/ 2010.

[16] A. Cukalovic, J.-C. M. Monbaliu, Y. Eeckhout, C. Echim, R. Verhé, G. Heynderickx, *et al.*, "Development, optimization and scale-up of biodiesel production from crude palm oil and effective use in developing countries," *Biomass and Bioenergy,* vol. 56, pp. 62-69, 2013/09/01/ 2013.

[17] A. Hayyan, M. A. Hashim, M. Hayyan, and K. G. Qing, "Biodiesel Production from Acidic Crude Palm Oil Using Perchloric Acid," *Energy Procedia,* vol. 61, pp. 2745-2749, 2014/01/01/ 2014.

[18] K. Thinnakorn and J. Tscheikuna, "Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst," *Applied Catalysis A: General,* vol. 476, pp. 26-33, 2014/04/22/ 2014.

[19] A. Obadiah, G. A. Swaroopa, S. V. Kumar, K. R. Jeganathan, and A. Ramasubbu, "Biodiesel production from Palm oil using calcined waste animal bone as catalyst," *Bioresource Technology,* vol. 116, pp. 512-516, 2012/07/01/ 2012.

[20] J. Pullen and K. Saeed, "An overview of biodiesel oxidation stability," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 16, pp. 5924-5950, 2012/10/01/ 2012.

[21] N. Kumar, "Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention," *Fuel,* vol. 190, pp. 328-350, 2/15/ 2017.

[22] W. Roschat, M. Kacha, B. Yoosuk, T. Sudyoadsuk, and V. Promarak, "Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment," *Fuel,* vol. 98, pp. 194-202, 2012/08/01/ 2012.

[23] Y. H. Tan, M. O. Abdullah, C. Nolasco-Hipolito, and Y. H. Taufiq-Yap, "Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance," *Applied Energy,* vol. 160, pp. 58-70, 2015/12/15/ 2015.

[24] Ž. Kesić, I. Lukić, M. Zdujić, Č. Jovalekić, H. Liu, and D. Skala, "Mechanochemical synthesis of CaO·ZnO.K2CO3 catalyst: characterization and activity for methanolysis of sunflower oil," *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly,* vol. 21, pp. 1-12, 2015.

[25] M. L. Granados, M. D. Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, *et al.*, "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide," *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 73, pp. 317-326, 2007/05/11/ 2007.

[26] T. Maneerung, S. Kawi, and C.-H. Wang, "Biomass gasification bottom ash as a source of CaO catalyst for biodiesel production via transesterification of palm oil," *Energy Conversion and Management,* vol. 92, pp. 234-243, 2015/03/01/ 2015.

[27] R. S. Putra, A. Liyanita, N. Arifah, E. Puspitasari, Sawaludin, and M. N. Hizam, "Enhanced Electro-Catalytic Process on the Synthesis of FAME Using CaO from Eggshell," *Energy Procedia,* vol. 105, pp. 289-296, 5// 2017.

[28] D. M. Alonso, F. Vila, R. Mariscal, M. Ojeda, M. L. Granados, and J. Santamaría-González, "Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel," *Catalysis Today,* vol. 158, pp. 114-120, 2010/12/05/ 2010.

[29] Y. Tang, J. Xu, J. Zhang, and Y. Lu, "Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts," *Journal of Cleaner Production,* vol. 42, pp. 198-203, 2013/03/01/ 2013.

[30] S. H. Teo, A. Islam, T. Yusaf, and Y. H. Taufiq-Yap, "Transesterification of Nannochloropsis oculata microalga's oil to biodiesel using calcium methoxide catalyst," *Energy,* vol. 78, pp. 63-71, 2014/12/15/ 2014.

[31] A. P. Soares Dias, J. Puna, M. J. Neiva Correia, I. Nogueira, J. Gomes, and J. Bordado, "Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO)," *Fuel Processing Technology,* vol. 116, pp. 94-100, 2013/12/01/ 2013.

Evaluation of heat transfer in a packed bed reactor with low energetic and environmental impact

A. Romero-Limones
Departamento de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Ciudad de México, México
romero1992@xanum.uam.mx

C.O. Castillo-Araiza
Departamento de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Ciudad de México, México
coca@xanum.uam.mx

***Abstract*— Ethylene is one of the most used intermediaries in petrochemical industry for the production of many valuable products like polymers, ethylene oxide, among other compounds. Nowadays, thermal steam cracking is mainly used to produce ethylene, this process is carried out at high temperatures (800°C), which generates 70% of the total production cost and also produce significant quantities of CO2 and NOx. An alternative rising process is the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODH-Et), which offers an operation under 500°C and, hence, energy saving and a reduction of environmental impact. In our research group, we are interested in describing the performance of packed bed reactors, where highly exothermic reactions occur, namely ODH-Et. This type of reactors has a tube to particle diameter ratio (d_t/d_p) lower than 8, which generates appreciable velocity profiles that strongly interact with kinetic and heat and mass transfer mechanisms. Literature have tried to develop models able to describe observations in this type of reactors, however they have failed describing temperature profiles along the bed, which has been attributed to a non-adequate characterization of heat transfer mechanisms in absence of reaction. Although several works have studied heat transfer in absence of reaction in packed beds, it is yet not clear the role of hydrodynamics, transient experimentation, temperature gradient and solid contribution on heat transfer. In this work, we characterize axial and radial heat transfer mechanisms in a quasi-adiabatic and non-adiabatic packed bed with a dt/dp<8 by modeling these with a pseudo-homogeneous and pseudo-heterogeneous model, comparing with experimental data and estimating effective heat transfer parameters, the above shows the importance of solid contribution on transient heat transfer and hydrodynamics in the description of radial heat transfer mechanisms. Also, a set of correlations are developed to evaluate heat transfer parameters accounting for static and local dynamic contributions.**

Keywords—Heat transfer; hydrodynamics; static contribution; transient state; effective parameters.

I. INTRODUCTION

Thermal cracking is an industrial process that has predominated in the production of ethylene, one of the most used olefins as intermediates for the formation of various products, such as: plastics, resins, fibers, polymers, among other important compounds. However, this process, being highly endothermic, requires high temperatures (800 ° C) to carry out the thermal decomposition of hydrocarbons. Besides, this technology also has the undesirable production of significant amounts of CO_2 and NO_X, and an energy cost of approximately 70% of the total cost of production.

Since the environmental and energy (thermal) impact of thermal cracking, there has been a need to implement new processes for the production of ethylene, where the oxidative dehydrogenation of ethane (ODH) is a promising option, not only because it is an exothermic process, which could be carried out at temperatures lower than 500°C, with the appropriate catalysts, but also because thermodynamically it is not limited [1].

ODH and other kinds of partial oxidation of hydrocarbons are highly exothermic processes, so it has been proposed that they be carried out in packed bed reactors with tube/particle diameter ratios less than 10 ($d_t/d_p<10$). However, this geometric relationship causes voidage and velocity profiles to interact in a complex manner with the different mechanisms of heat transfer, mass and reaction [1-3]. On the other hand, this type of geometric configuration allows the heat generated by the reactions to dissipate towards the cooling fluid, since the generation of hot spots could affect the desired performance of the reaction or even deactivate the catalyst by a sintering mechanism.

At present, the academy has not been able to develop a generalized model that describes the behavior of this class of reactors, noting that the main limitations for the development of this model are the inadequate description of hydrodynamics and its effect on heat transfer. Particularly, despite the fact that exists in the literature a significant amount of heat transfer studies in packed bed in the absence of reaction, there are still many limitations to describe the corresponding mechanisms. The main limitations that have been found in the different works of heat transfer for the estimation of the effective parameters, k_{eff} and h_w, in this type of systems are: a high statistical correlation between the estimated heat transfer parameters, hydrodynamics is neglected, essentially the contribution of the radial velocity, and its role in heat transfer is not clear, the static and dynamic contribution of the different heat transfer mechanisms has not been properly evaluated, there are insufficient experimental measurements of the temperature field, It have been using pseudo-homogeneous models that apparently do not capture the heat transfer mechanisms of the solid, It have been used observations where the temperature gradients are smaller than those that are when there is reaction, the parameter estimation is carried out in steady state , there is uncertainty in the various

correlations reported in the literature, and the transience of heat transfer has not been adequately described.

As mentioned above, the present study clarifies some of the historical limitations in estimating the effective parameters of heat transfer in a quasi-adiabatic packed bed and a non-isothermal non-adiabatic packed bed. To achieve this, a family of models is proposed to characterize transient and stationary heat transfer for each bed, and is compared with experimental data obtained from previous work by the research group. [3]

II. Experimental System

A. Quasi-adiabatic packed bed

The quasi-adiabatic bed consists of a packed bed which isolates the heat transfer in the wall with the use of fiberglass on the outside of the bed, the heat source, an infrared light lamp of 250W, is placed on top of the bed, and an air flow is made to flow through the bottom of the bed. Measurements of temperature inside the bed were taken by type K (Chromel-Alumel) thermocouples, with 0.5mm internal diameter and 0.7mm external diameter, at ten different axial positions not equidistant in the center of the bed. The package consists of a vanadium pentoxide (V_2O_5) catalyst deposited externally in a titanium dioxide (TiO_2) core, with a thermal conductivity of 0.1047 W/m K, density of 2000.0 kg/m^3, and a specific heat of 104.7 J/kg K. [3] The bed is 41.86 cm long, the tube walls are made of 316 stainless steel, and the ratio of tube to particle diameter (d_t/d_p) is 3.175.

In this packed bed, two experiments were carried out, in the the first the packed bed is heated with an infrared lamp of 250W by the top. The heating of the bed takes approximately 2 hours to reach its steady state. Once it is in a steady state, air is flowed through the bottom at room temperature (~ 20-24 ° C) to a steady state in the bed. In this experiment, six flows were carried out, and its temperature profile at the steady state was recorded. In the second experiment, fluid flow pulses were performed under transient conditions. The objective of the experiment is to obtain the temperature distribution in the transience of a point inside the bed; In this case the temperature was recorded at the position z = 0. To carry out the experiment, the steady state must first be obtained at a given flow, once this state has been reached, the flow is varied, increasing or decreasing as desired the increase or decrease in temperature, and is kept fixed until reaching again another steady state; The process is repeated by varying the flow.

B. Non-isothermal non-adiabatic packed bed

The non-isothermal non-adiabatic packed bed consists of the same bed that the quasi-adiabatic packed bed, except that the heat source is now an electric resistance in the walls, and the air flow is fed through the top of the bed; the packing, thermocouples and bed dimensions are the same as those of the quasi-adiabatic system. It should be noted that the thermocouples now captured the temperature field at five different radial positions at each axial position. In this case, the temperature field in the steady state of the non-adiabatic non-isothermal bed is obtained at a Rep of 163.36 in 10 axial positions. The procedure for obtaining the temperatures at the flow used is similar to first experiment of the quasi-adiabatic bed; the bed is first heated in the absence of a flow, once the steady state has been reached, air is flowed through the top of the bed and recorded Steady state of the bed.

III. Modeling

In this work two heat transfer models are taken into account to describe the heat transfer in the quasi-adiabatic bed and one model to describe the non-isothermal non-adiabatic bed.

A. Pseudo-homogeneous adiabatic model in transient state

The pseudo-homogeneous adiabatic model in transient state considers a thermal equilibrium in both phases of the system. It Is given by the heat balance as follows:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{p_f} v_{z0} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{eff,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (2)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (3)$$

$$z = L; \quad k_{eff,z} \frac{\partial T}{\partial z} = q \quad (4)$$

where v_{z0} is the superficial velocity, $k_{eff,z}$ is the thermal effective axial conductivity, T_{ss} is the temperature at steady state, T_{in} is the temperature at the inlet of the bed, L is the length of the bed, and q is the heat flux at the top of the bed. It should be noted that the use of a piston flow is adequate for quasi-adiabatic packed beds, because the radial temperature gradients are no appreciable in this kind of beds.

B. Pseudo-heterogeneous adiabatic model in transient state

To capture the heat transfer information in the solid and fluid phase of the quasi-adiabatic bed, in the transient state, the adiabatic pseudo-heterogeneous model is proposed in a transient state, as follows:

Solid phase

$$\rho_s Cp_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_{s,eff,z} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + h_g a_s (T_f - T_s) \quad (5)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (6)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (7)$$

$$z = L; \quad k_{s,eff,z} \frac{\partial T_s}{\partial z} = q \quad (8)$$

Fluid phase

$$\rho_f Cp_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f Cp_f v_z \frac{\partial T_f}{\partial z} = k_{f,eff,z} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} - h_g a_s (T_f - T_s) \quad (9)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (10)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (11)$$

$$z = L; \quad k_{f,eff,z} \frac{\partial T_f}{\partial z} = q \quad (12)$$

where the subscripts s and f represent the solid and fluid phase, respectively, the parameter h_g is the solid-fluid interfacial heat transfer coefficient, and a_s is the specific area per unit volume of a V_2O_5/ TiO_2 particle.

C. *Pseudo-homogeneous non-isothermal non-adiabatic model in transient state*

The pseudo-homogeneous non-isothermal non-adiabatic model in transient state is a model that considers the transfer of heat in the axial and radial direction, as follows:

$$\rho Cp\frac{\partial T}{\partial t}+\rho_f Cp_f v_z\frac{\partial T}{\partial z} = k_{eff,z}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+k_{eff,r}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \quad (13)$$

$$t=0; \quad T(0,r,z)=T_{ss} \quad (14)$$

$$\text{en } z=0; \quad v_{z0}\rho_f Cp_f(T_{in}-T)=k_{eff,z}\frac{dT}{dz} \quad (15)$$

$$z=L; \quad \frac{dT}{dz}=0 \quad (16)$$

$$r=0; \quad \frac{dT}{dr}=0 \quad (17)$$

$$r=R_t; \; -k_{eff,r}\frac{dT}{dr}=h_w(T-T_w) \quad (18)$$

$$r=R_t; \; T(R_t,z)=T_w(z) \quad (19)$$

The boundary condition 18 can be used if there is a temperature profile measured inside the outer wall of the bed. If this is not available then the boundary condition 19 must be used.

D. *Hydrodynamics model in the packed bed*

The Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer (NS-DF) equation is commonly used to couple the velocity field within the bed to the energy transfer equation. However, a simpler approach has recently been developed to describe the axial velocity component within the bed, which is used in this work. The approach is as follows:

$$0=-\varepsilon\frac{\partial p_z}{\partial z}-\left[\frac{\mu_f}{K}\varepsilon v_z^{CR}+\frac{\rho_f}{K_z}\varepsilon^2(v_z^{CR})^2\right]+\varepsilon\rho_f g_z \quad (20)$$

$$\rho_f\varepsilon^2 v_z^{WR}\frac{\partial v_z^{WR}}{\partial z}=-\varepsilon\frac{\partial p_z}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_{eff}r\frac{\partial \varepsilon v_z^{WR}}{\partial r}\right) \quad (21)$$

where the superscripts WR and CR is referred to a wall region and to a Core region, respectively, ε is the void fraction, K and K_z are the permeability parameters of Ergun's relation, g_z is the axial component of the gravity, μ_{eff} is the effective viscosity and p_z is the axial pressure. For a better understanding of this approach, see the work of Aparicio et al. [4]

IV. Results and Discussion

The results of this work are shown below.

A. *Quasi-adiabatic packed bed, steady and transient state*

Fig. 1 shows the axial temperature profiles adjusted with the pseudo-homogeneous model in steady state at different Rep with error bars of 2% of the experimental value. The respective $k_{eff,z}$ estimated are shown in Table 1 together with their statistical values: 95% confidence intervals (95% C.I.), and the correlation coefficient between the experimental data and the model (R^2).

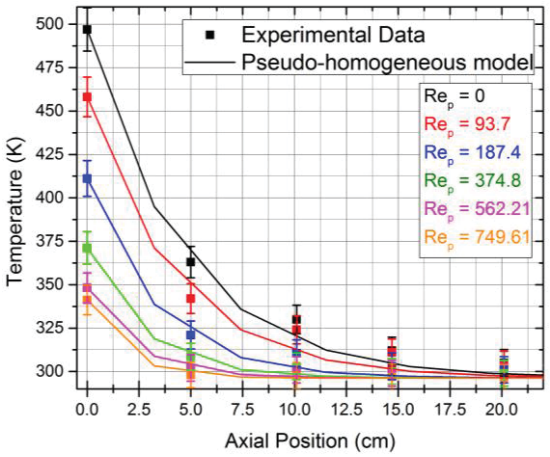


Fig. 1. Axial temperature profiles in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-homogeneous model.

Table 1. $k_{eff,z}$ in the quasi-adiabatic packed bed, pseudo-homogeneous model

Re_p	$k_{eff,z}$ (W/m K)	95% C.I.	R
0	0.4986	0.4528-0.5444	0.8175
93.70	8.5892	7.2811-9.8973	0.4456
187.40	13.3406	11.1125-15.5687	0.7633
374.80	22.1137	18.1778-26.0496	0.9413
562.21	27.9732	19.8721-36.0443	0.9145
749.61	35.0631	27.0631-43.0651	0.7706

The bed presents negligible axial temperature gradients after 20 cm, where this is equal to the temperature at which the fluid is fed into the system. The highest temperature gradient is obtained when the Re_p is zero, the $k_{eff,z}$ which is estimated at these conditions characterizes the heat transfer under static conditions, capturing the heat transfer mechanisms independent of the convective transport of the fluid: conduction through the Static fluid, conduction by contact between particles and conduction through the solid. The amount of movement by the convection mechanism improves the heat transfer in the system, so $k_{eff,z}$ increases as a function of the Re_p. With the estimated effective conductivities, a correlation was generated for this system, which is presented below:

$$k_{eff,z}=k^0_{eff,z}+\alpha PrRe_p^{\beta} \quad (22)$$

The values of the parameters α and β for the study system of this work are 0.3923 and 0.7225, respectively. The parameter α presents a 95% confidence interval of 0.0970-0.6876, whereas the β parameter has a 95% confidence interval of 0.5997-0.8453, these parameters provide a correlation coefficient of 0.9992 with respect to the $k_{eff,z}$ estimated. These parameters, which affect the Rep, essentially capture the hydrodynamic effects on the heat transfer in the axial direction for this packed bed in relation to d_t/d_p=3.175.

Fig. 2 presents the axial temperature profiles obtained with the pseudo-heterogeneous model at steady state, at different Rep. The difference between the temperature profiles obtained with the pseudo-heterogeneous model, both the solid phase and the phase Fluid, it is negligible, in addition, when comparing these temperature profiles with those obtained with the pseudo-homogeneous model, there is also no appreciable difference, so

that, in this case considering temperature observations at steady state, it is possible to consider an equilibrium between the two phases and use a pseudo-homogeneous model for the description of the bed, as has already been widely reported in the literature.

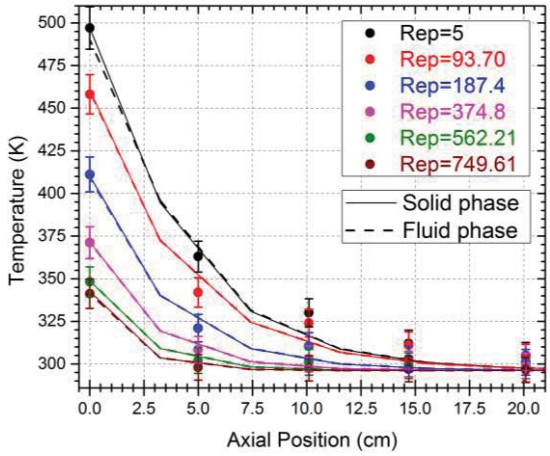


Fig. 2. Axial temperature profiles in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-heterogeneous model.

In addition to the above, the axial conductivity parameters estimated with the pseudo-heterogeneous model for both the fluid phase and the solid phase are statistically the same, see Table 2, in addition, there are no significant differences in the estimated parameters of the pseudo model and the correlation coefficient for each Re_p is very different. Thus, when using a pseudo-heterogeneous model, both phases are characterized by having the same effective thermal conductivity, because by the nature of the model, which considers the system as pseudo-continuous, causes the dependent and nondependent mechanisms of the fluid to be captured in this parameter, regardless of the phase in which it is used. However, it was observed that when using steady state temperature observations, any value above the unit for the interfacial heat transport coefficient, h_g, is useful to describe the experimental data, therefore, in the estimation of this parameter was not able to have statistical and phenomenological confidence. The above can be due to the fact that the parameter hg does not play an important role in the steady-state temperature gradient in the bed, since there is apparently a local thermal pseudo equilibrium: nevertheless, in the description of temperature profiles in the Transience, this parameter may be essential for capturing system behavior.

Table 2. Effective parameters in the quasi-adiabatic packed bed, pseudo-heterogeneous model

Re_p	$k_{s,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	$k_{f,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{f,eff,z}$	h_g (W/m^{2}K)	R^2
0	0.6055	0.4543 0.7457	0.2990	0.2366 0.3634	13.6246	0.8184
93.70	9.7749	6.5012 12.2272	8.5451	5.6833 11.4069	50.6788	0.4271
187.40	14.4210	13.2458 15.4988	13.9278	12.8026 15.0529	73.7667	0.7884
374.80	22.5978	16.9137 27.1395	22.3746	16.7467 28.0026	108.7616	0.9406
562.21	27.9769	18.3830 37.7172	28.1541	18.4512 37.8571	137.0908	0.9158
749.61	35.0365	23.5271 49.4752	33.0215	31.7755 34.2674	161.8051	0.8816

In order to obtain the hg value used in the pseudo-heterogeneous model, we used hg values of the correlation proposed by Wakao [5], because it was obtained from the interfacial heat transfer of a spherical particle and a fluid to Re_p conditions similar to those obtained in this work.

Fig. 3 shows the dynamic temperature profile as a function of time that was fitted with the pseudo-homogeneous model in the transient state and the temperature data obtained from the experiment of pulses of fluid flows in the position z=0 cm; While the $k_{eff,z}$ estimated from the dynamic experimental data are presented in Table 3. It is observed that the model, which described the steady-state temperature profiles, did not describe the transient temperature profile; particularly the model predicts that steady state is obtained between 500% and 700% faster than the time observed in the dynamic experiment. Although the model slightly describes the experimental error of 1%, shown in the error bars in Fig. 3, the statistical data of the estimation of the effective parameters show a R^2 below 0.33 to 0.78 in most of the cases, which means, statistically, a poor description of the experimental data by the model. In addition, the 95% confidence intervals are no greater than ± 1% of the effective parameter, which represents a high sensitivity to the operating conditions at which they are being estimated. It is considered that the model did not describe the transient temperature because the contribution of the solid has not been evaluated correctly, this can be due to the model tries to capture the information of all the mechanisms of transference of heat that happen in the bed with a only effective parameter, $k_{eff,z}$. In this way, the pseudo-heterogeneous model, when considering three parameters of heat transfer, but essentially hg, could describe the observed data of temperature of the dynamic experiment.

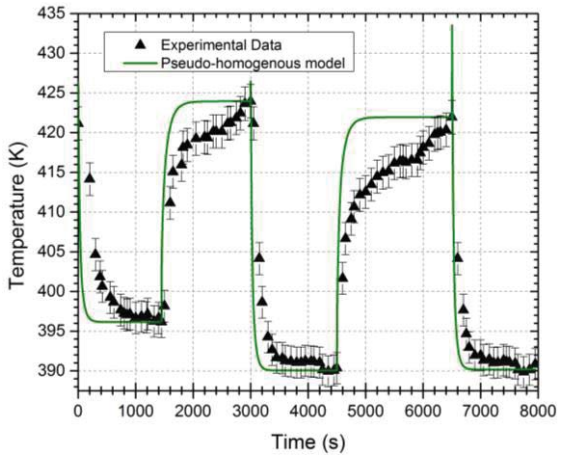


Fig. 3. Dynamic temperature profiles at z=0 cm in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-homogeneous model.

Table 3. $k_{eff,z}$ of the dynamic experiment, pseudo-homogeneous model

Air flow (l/min)	$k_{eff,z}$ (W/m K)	95% C.I.	R^2
15.4	17.9757	17.9744-17.9770	0.3353
8.65	11.9992	11.9987-11.9997	0.7814
16.55	18.9912	18.9881-18.9943	0.6702
8.86	12.0793	12.0781-12.0804	0.5939
16.50	18.4442	18.4432-18.4452	0.9888

Fig. 4 presents the results obtained with the pseudo-heterogeneous model in transient state to describe the dynamic experiment of the quasi-adiabatic bed; while in Table 4 the estimated effective thermal parameters of the dynamic experimental data are shown.

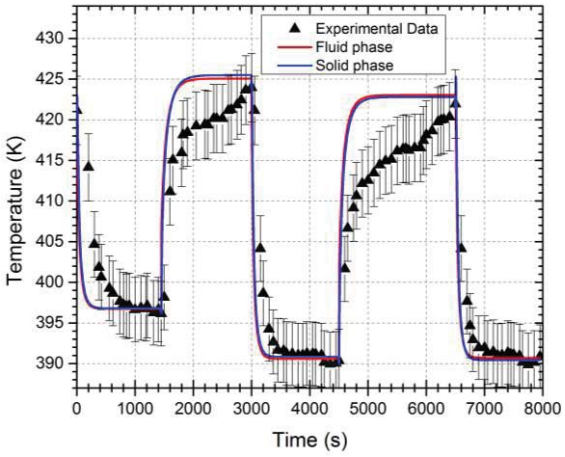


Fig. 4. Dynamic temperature profiles at z=0 cm in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-heterogeneous model.

Tabla 4. Effective thermal parameters of the dynamic experiment, pseudo-heterogeneous model.

Air flow (l/min)	$k_{s,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	$k_{f,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{f,eff,z}$	h_g (W/m²K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	R^2
15.4	18.0386	16.2535 19.8237	17.9721	17.9782 17.9861	60.7442	51.2716 70.2169	0.3503
8.65	12.0132	11.0662 12.9603	12.0022	11.9998 12.0045	42.3885	34.2242 50.5528	0.7590
16.55	20.7276	18.4595 22.9957	18.9777	18.9564 18.9990	75.5766	72.8833 77.1168	0.6828
8.86	13.3980	12.9220 13.8740	12.0039	11.9994 12.0084	45.6149	39.4156 51.8142	0.5886
16.50	18.9157	14.7329 23.0986	18.4956	18.9816 19.0096	70.0176	55.4399 84.5953	0.9810

In the description of the pseudo-heterogeneous model there is no appreciable temperature difference between the temperature of the fluid phase and the solid phase, nor is there an appreciable difference to that obtained with the pseudo-homogeneous model. That is, it is not possible to adequately describe the transience of the temperature observed in the adiabatically operated bed; The conductivities for both the solid and the fluid are the same from a statistical point of view, it can even be observed that the estimated effective thermal conductivities for each phase are not very different from those estimated in the pseudo-homogeneous model, see Table 4, since the values of R^2 remain almost the same, whereas the 95% C.I. still show a high sensitivity for the fluid phase, although for the solid phase there is ± 10% in these intervals with respect to the $k_{s,eff,z}$ estimated. However, the h_g estimate shows lower values than those obtained by the correlation used in the steady-state model.

In addition to the above, there is no statistical and phenomenological confidence in the determination of the coefficient of interfacial heat transfer, h_g. The inadequate description of transience can be attributed to the fact that the model does not properly capture the specific thermal capacity information used in the transient term of the model and/or the heat transfer that captures phenomena in the boundary layer through the use of the interfacial heat transfer coefficient h_g.

B. Non-isothermal non-adiabatic packed bed, steady state

Fig. 5 and 6 show the adjustments of the axial and radial temperature profiles, respectively, obtained with the non-adiabatic non-isothermal pseudo-homogeneous model at Re_p=163.36. It is observed that from the entrance of the bed to about 30 cm, there is a good adjustment of the temperature profiles, however, at the exit of the bed, the last 10 cm, the model predicts a temperature lower than that observed in The middle region of the bed, where the correlation coefficient R^2 is 0.9803, while the fit on the wall is adequate, R^2 = 0.9971. An approximation regarding the poor prediction at the exit of the bed can be seen in Fig. 6, where for the bed exit, 41.86cm, there is a correlation of 0.0318 between the data observed and the temperature profile predicted by the model.

The estimated value of $k_{eff,r}$ and h_w for this case is 0.5627 W/mK and 446.54 W/m²K, where the 95% C.I. were 0.5626 - 0.5628, for $k_{eff,r}$, and 697.73 - 99.6764 for h_w.

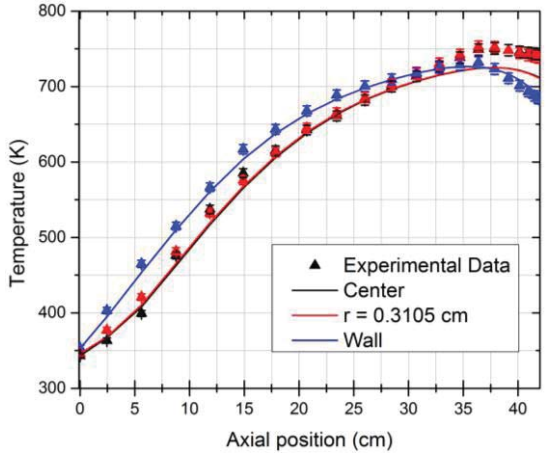


Fig. 5. Axial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, plug flow.

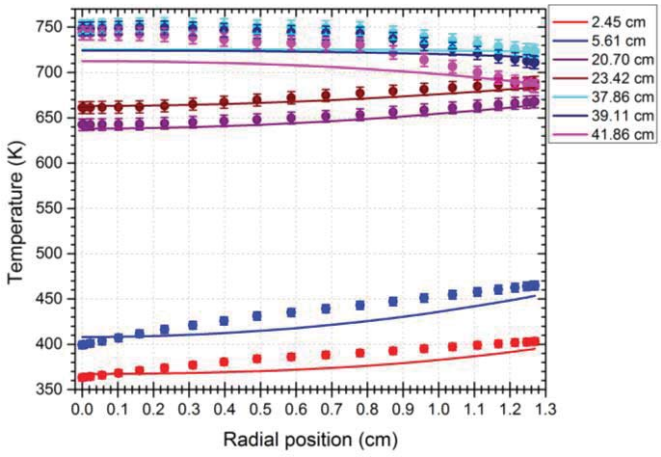


Fig. 6. Radial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, plug flow, (●) Experimental data.

It should be noted that all observed axial and radial temperatures of the bed were used to estimate these parameters. The unsuitable prediction of temperature at the exit of the bed may be due to an inadequate consideration of the hydrodynamics or

that the effective parameters are not able to capture the heat transfer mechanisms that occur as an effect of the temperature gradients that are in each region of the bed.

The axial and radial temperature profiles obtained from the transient non-adiabatic non-isothermal transient model with the boundary layer approximation (BLA) are presented in Fig. 7 and 8. It should be noted that the Aparicio et al. [4] approximation was used, where only the axial velocity component was considered.

The estimated value of $k_{eff,r}$ is 0.64870 W/m K, being 13% higher than estimated when considering a plug flow, which is valid for any radial point inside the bed because it captures all transfer mechanisms of radial heat transfer that occur within it. The 95% C.I. are 0.64878 - 0.64861, the correlation coefficient, R^2, which exists in the axial profile at the center of the bed is 0.9808, while in the wall it is 0.9993. Likewise, the correlation coefficient of the radial profile was calculated at the exit of the bed, which is 0.2318. This shows that the model is unable to capture the mechanisms in the whole packed bed, mainly at the exit. A possible solution could be that the $k_{eff,r}$ varies with the radial position, which would suggest that in the center of the bed there are greater resistances to the radial heat transfer, which could describe in the central zone of the bed, mainly to the exit, observed temperatures.

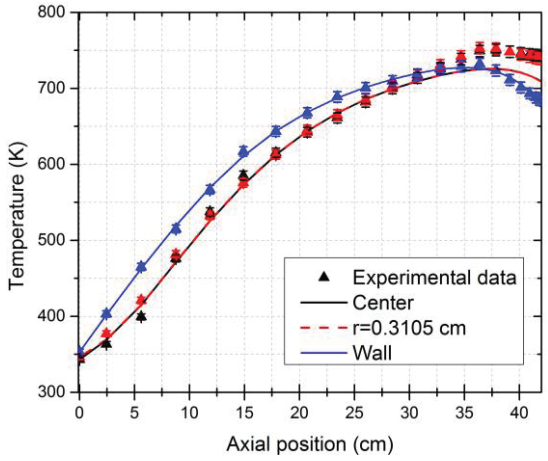


Fig. 7. Axial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, BLA.

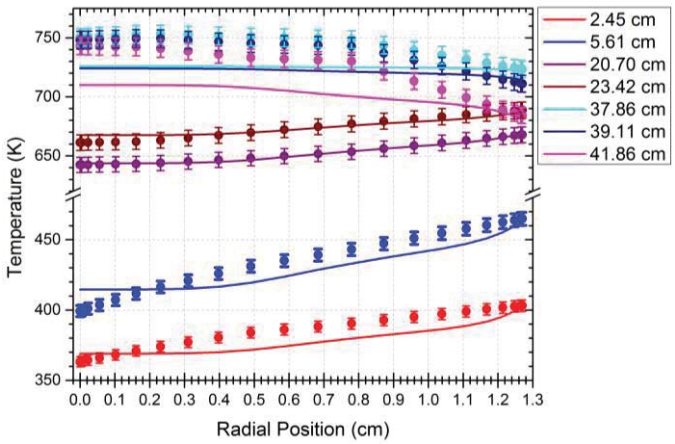


Fig. 8. Radial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, BLA, (●) Experimental data.

CONCLUSION

The proposed model to describe the steady state of the quasi-adiabatic bed satisfies the prediction of the observed data. The model proposed to describe the transitory state of the quasi-adiabatic bed does not describe the transience, because, although it describes the steady state, it is reached in a fast time compared to the data observed in transience. It is believed that the volumetric thermal capacity of the bed for the solid phase has not been adequately captured, so it is a subject of future study. The difference between the estimation of the effective thermal conductivities in steady state and transient is not significant, because these parameters affect the temperature gradient in the positions within the bed, but not the time it takes to predict the steady state. The description of the non-iso-thermal non-adiabatic bed is good for most of the bed length, however, the model is unable to describe the mechanisms of heat transfer at the center of the bed, mainly at the bed outlet, believed That the use of a $k_{eff,r}$ that varies according to the radial position could give an adequate prediction. The use of a plug flow as a velocity field within a packed bed with wall heating hampers an adequate prediction in the radial heat transfer in the bed.

LITERATURE CITED

[1] Castillo-Araiza, et al., "Modeling the Partial Oxidation of o-Xylene in an Industrial Packed-Bed Catalytic Reactor The Role of Hydrodynamics and Catalyst Activity in the Heat Transport", *Industrial and Engineering Chemistry Research,* Vol. 49, 6845-6853, 2010.

[2] Che-Galicia G, et al. "Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO_2 catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor", *Chemistry Engineering Journal*, Vol. 280, 682-694, 2015.

[3] Castillo-Araiza, et al., "Heat-Transfer Studies in Packed-Bed Catalytic Reactors of Low Tube-Particle Diameter Radio", *Industrial and Engineering Chemistry Research,* Vol. 46, 7426-7436, 2007.

[4] Aparicio et al., "A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation", *Chemical Engineering. Journal,* Vol. 321, 584-599, 2017.

[5] Wakao, et al., "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds", *Chemical Engineering Science,* Vol. 34, 325-336, 1979.

Cálculo del mercado regional potencial de consumo de gas natural por sustitución

Jordy Micheli Thirión

Departamento de Economía,
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco
Ciudad de México, México
jordy.micheli@gmail.com

José Eduardo Valle Zárate
Miriam Romero Córdova

Alumnos de la Maestría en Economía
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco
Ciudad de México, México
edu_valle3@hotmail.com
miriamroco@gmail.com

***Resumen*— La reforma energética ha abierto el paso a un incipiente mercado de gas natural y con ello se ha abierto la necesidad de saber qué partes de la geografía nacional pueden ser nuevas consumidoras de este combustible, es decir, cuál es el mercado potencial que se abre. Construimos la Matriz de Consumo Energético Industrial (MCEI) a partir de fuentes oficiales considerando el consumo de: gas natural (GN), gas LP, combustóleo, coque de petróleo y diésel.**

Estimamos el valor de la MCEI para 2016 a precios de gas natural (GN), señalamos el tamaño y valor de la posible expansión del mercado de GN como consecuencia de sustituir con éste al resto de los combustibles en cuestión; a dicha expansión la hemos nombrado "mercado potencial de GN".

Finalmente identificamos el peso relativo de cada rama industrial en el mercado potencial, así como su localización geográfica a nivel estatal.

La construcción de la MCEI es una variante o ampliación de la metodología descrita en Micheli, Romero, Valle, *El gas natural y su geografía industrial en México*, UAM A, 2013. Los resultados obtenidos de consumo son a nivel rama y por estado, se expresan en unidades de volumen (millones de pies cúbicos, barriles y toneladas, según cada combustible); por lo tanto, se utilizaron factores de conversión para expresarlos homogéneamente en unidades energéticas y poder describir con mayor precisión la estructura de la misma.

Utilizando los precios de GN al usuario industrial final, reportados por el Sistema de Información Energética de la Secretaría de Energía, se calcula el valor monetario del consumo energético total de cada estado en términos de GN. De esta manera podemos identificar por separado el valor actual del consumo de GN y de su valor potencial tanto en el agregado estatal y nacional como por rama industrial.

Keywords*— *Gas natural, sustitución, mercados regionales, México.

I. INTRODUCCIÓN

México ocupa el lugar 11 como consumidor de gas natural, combustible que es de carácter estratégico para la generación eléctrica, la industria petrolera y las empresas de manufactura. Por ello es el décimo primer consumidor mundial de esta energía y si bien en la matriz energética mundial el gas natural representa el 24%, en la de México es del 39%.

La geografía del gas natural se ha basado desde el siglo pasado en una infraestructura de gasoductos de transporte con una longitud de más de 10 mil kilómetros que recorre 278 municipios de 25 estados. El gas entra al sistema de gasoductos proveniente de producción local, básicamente de Tabasco, y por conexión con ductos estadunidenses en varios puntos de la frontera norte.

La geografía del gas natural como factor energético para la industria, es en sí misma la de la industrialización de México. Como tal, es discontinua regionalmente pero presenta una importante concentración en 43 municipios usuarios de gas natural para fines industriales que generan el 84.5 % del consumo nacional y son sede del 40% de la producción industrial nacional,

el 40% de la producción terciaria y 25 % de la población nacional.

Se trata de una geografía que ha reproducido los variados intereses de actores económicos y políticos, desde su desarrollo inicial en la fase de iniciativas estatales desarrollistas, pasando por la crisis de éstas y llegando a la construcción del orden económico neoliberal durante los últimos 25 años, basado en un modelo de privatización y dependencia de la industria del gas natural. El imperativo de privatizar la actividad económica del transporte y comercialización de este combustible, por parte de varios gobiernos desde los años 90 del siglo pasado, ha corrido en paralelo con una "esterilización" de la capacidad productiva nacional -mediante la ausencia de inversión- para entrar de lleno a un modelo geopolítico de dependencia con los Estados Unidos para el abasto de gas natural, en esta fase del siglo XXI.

En la construcción de este modelo, la Reforma Energética representó la consumación política de una tendencia desde los años 90 del siglo pasado que aunque constante no pudo ser materializada en el plano constitucional sino hasta que confluyeron los intereses de los partidos dominantes PRI y PAN , con la nueva tendencia de Estados Unidos como exportador de excedentes energéticos y con la necesidad de acelerar la ampliación de la red de ductos dada la crisis de sobreutilización y desabasto de la infraestructura existente que inició en 2012 .

En el plano de la gobernanza de esta red , durante prácticamente 20 años la Comisión Reguladora de Energía (CRE) no fomentó una significativa ampliación de la infraestructura de gas natural y no se realizó regulación alguna sobre el sector eléctrico (gas y electricidad eran los dos únicos sectores que debían ser regulados según el Decreto de 1993)[1]. La modificación a los artículos 25, 26 y 27 de la Constitución aprobada en el año 2014 en esencia abren el mercado de hidrocarburos y electricidad mediante la explicitación de que los particulares pueden celebrar contratos con el Estado y modifican el carácter de las empresas Pemex y CFE para considerarlas como competidoras en dicho nuevo mercado

II. IMPORTANCIA DEL GN PARA MÉXICO.

México es un país cuyo desarrollo económico depende en una gran medida del gas natural, pues representa el 41 % de la matriz de consumo de combustibles primarios, como se ve en el tabla 1:

Tabla 1. Estructura de consumo de energías primaria en México (%)

Petróleo	46
GN	41
Carbón	7
Nuclear	1
Hidroelectricidad	4
Renovables	2
Total	100

Fuente: BP Statistical Review of World Energy, 2016

A pesar de esta importancia estratégica en el modelo energético del desarrollo mexicano, la relación Reservas a Producción (R/P) es de 6.1 años, lo cual lo coloca entre las más bajas del mundo, y es crecientemente importador de este combustible en un proceso dependiente y correlacionado con la creciente capacidad exportadora de Estados Unidos. La relación Reservas/Producción son las reservas en el final de año, dividido por la producción en ese año, y significan el tiempo en años que quedan de explotación del combustible existente, si se mantiene la producción del año de referencia. La relación R/P de México es la menor de América Latina y una de las más pequeñas del mundo, comparable a las de Reino Unido, Dinamarca, Tailandia y Alemania, que se encuentran en el rango de 5.2 a 6.7.

Las reservas probadas de México eran de 1.9 Billones[2] de metros cúbicos en 1995, pero en una década pasaron a 0.4 Billones en 2005, nivel que ha disminuido hasta 0.3 Billones en 2015. Este proceso de caída de las reservas probadas tiene una dirección opuesta a la tendencia internacional que marcó un ascenso generalizado en este aspecto. En el cuadro siguiente se muestra la evolución mencionada. Esa información se observa en el tabla 2:

[1] El tema de la regulación ha sido una palanca de creación de oportunidades de negocio para las empresas privadas. Su modus operandi ha sido relativamente sencillo, al exigir, mediante fórmulas de precios y costos ad hoc, que la empresa paraestatal ceda su infraestructura, si bien no físicamente , si contablemente al otorgar precios en que los costos se vean artificialmente reducidos

[2] 1 Billón $= 10^{12}$

Tabla 2. Reservas probadas de gas natural (Billones de m^3) y relación de reservas a producción.

	Final de 1995	Final de 2005	Final de 2015	R/P
EEUU	4.7	5.8	10.4	13.6
Canadá	1.9	1.6	2.0	12.2
México	1.9	0.4	0.3	6.1
Mundial	119.9	157.3	186.9	

Fuente: BP Statistical Review of World Energy, 2016

La producción de gas natural se ha mantenido estancada en tanto que las importaciones han ido en ascenso, con lo cual las importaciones representaban 14.3% del consumo nacional en 2005 y 36.2% en 2015. Bajo estas tendencias, en el lapso de dos décadas, la mitad del consumo de gas natural en México será producido en otro país, obviamente, en Estados Unidos, que será el abastecedor fundamental en este modelo dependiente. Tan solo en 2014 las importaciones de gas natural desde ese país representaron el 70 % del total de importaciones del gas natural[3]. En la tabla 3 se advierte el estancamiento de la producción nacional y la progresión de las importaciones.

La dependencia está explicitada en la prospección oficial que lleva a cabo la Secretaría de Energía: "En 2030, la demanda de gas natural se incrementará 20.3% respecto a 2015, alcanzando un volumen de 9,030.4 MMpcd., ello significará una tasa media de crecimiento anual de 1.2%"[4].

Ahora bien, ¿cómo será cubierta esa futura demanda? El análisis gubernamental señala dos escenarios alternativos para la producción nacional del hidrocarburo:

"En el caso del escenario mínimo, se estima que la producción alcance un volumen de 2,691.8 millones de pies cúbicos diarios en el año 2030, es decir, una disminución de 51.1% respecto a 2015. Y en el escenario máximo, la producción de gas alcance un volumen de 4,628.2 MMpcd en 2030, lo que representará una disminución de 15.9% respecto a 2015"[5].

Esta declaración va acompañada de una clara incertidumbre en las capacidades de exploración que descansa en las oportunidades que puedan ver las empresas privadas: "Para la estimación de la producción se consideraron dos componentes principales: la extracción y la exploración(…) Para determinar los perfiles de producción e inversión del componente se diseñó un modelo de estimación que incorpora la información disponible que corresponde a las oportunidades exploratorias y al razonamiento empresarial de las firmas que potencialmente desarrollarán las oportunidades".

En suma, según esos datos, en el escenario alto de producción nacional, la importación de gas natural será de 4348.2 MMpcd, y en el escenario bajo, la importación será de 6338.6 MMpcd. Eso significará un rango de entre 48.2% y 70.2 % de componente importado en relación a la producción nacional[6]. La misma prospectiva señala que a partir de 2017, la totalidad de las importaciones de gas se realizarán mediante ductos, debido a la entrada de la nueva infraestructura de gasoductos en los próximos años, es decir, las importaciones solamente provendrán de Estados Unidos, y ya no de diversos países más a través de LNG, como hasta ahora.

Durante el proceso de estancamiento de la infraestructura y de la producción nacional de los últimos años tuvo lugar una transformación del precio del gas natural: durante más de 10 años, a partir de la mitad de los años 90 del siglo pasado, el precio del gas natural fue en ascenso y el precio del LNG descendió y se le acercó, de modo de ser competitivo. Este cambio en los precios relativos indujo la importación de LNG a México y sin embargo a partir de 2008-2009 el gas natural

[3] "…en 2014, las importaciones de gas ascendieron a 2,861.1 Millones de pies cúbicos diarios (MMpcd) , 13.7% más respecto a 2013, de éstas, 2,004.8 MMpcd se importaron mediante ducto provenientes de Estados Unidos de América y 856.3 MMpcd fueron recibidos en las tres terminales de almacenamiento de Gas Natural Licuado. Las importaciones recibidas en estas terminales provienen principalmente de países como Perú, Trinidad y Tobago, Nigeria, Indonesia y Qatar.", SENER, 2016, p. 34

[4] Ibid., p. 46

[5] Ibid, p.14

[6] ¿Y las exportaciones? Absolutamente mínimas: "En el caso de las exportaciones, éstas alcanzarán un volumen de 113.9 Mmpcd en 2030" , Ibid., p. 34

descendió de preciso mientras que el LNG creció. Ello desvirtuó la apuesta por el LNG y marcó una etapa perdida sin definiciones estratégicas, aunque hoy el abaratamiento del gas natural y la apertura del mercado, pueden favorecer inversiones privadas en el sector de ductos de transporte de gas natural.

Tabla 3. Producción, consumo e importaciones de gas natural de México

(Miles de millones de m^3)

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2104	2015
Producción	52.2	57.3	53.6	53.4	59.3	57.6	58.3	57.2	58.2	57.1	53.2
Consumo	60.9	66.6	63.4	66.6	72.2	72.5	76.6	79.9	83.3	86.8	83.2
Importaciones	8.7	9.3	9.8	13.2	12.9	14.9	18.3	22.7	25.1	29.7	30.1
I/C (%)	14.3	14.0	15.5	19.8	17.9	20.6	23.9	28.4	30.1	34.2	36.2

Fuente: elaboración propia con datos de BP Statistical Review of World Energy, 2016.

En el año 2030 se habrá consumado la fase acelerada de dependencia del sector clave de la transición energética, hacia Estados Unidos. La demanda habrá crecido 1.2 % en promedio en 2015-2030, una tasa verdaderamente raquítica; pero las importaciones lo habrán hecho a una tasa de 2.8%. Un mercado mexicano prácticamente estancado pero de creciente dinamismo para empresas estadunidenses que suplirán a la producción nacional.

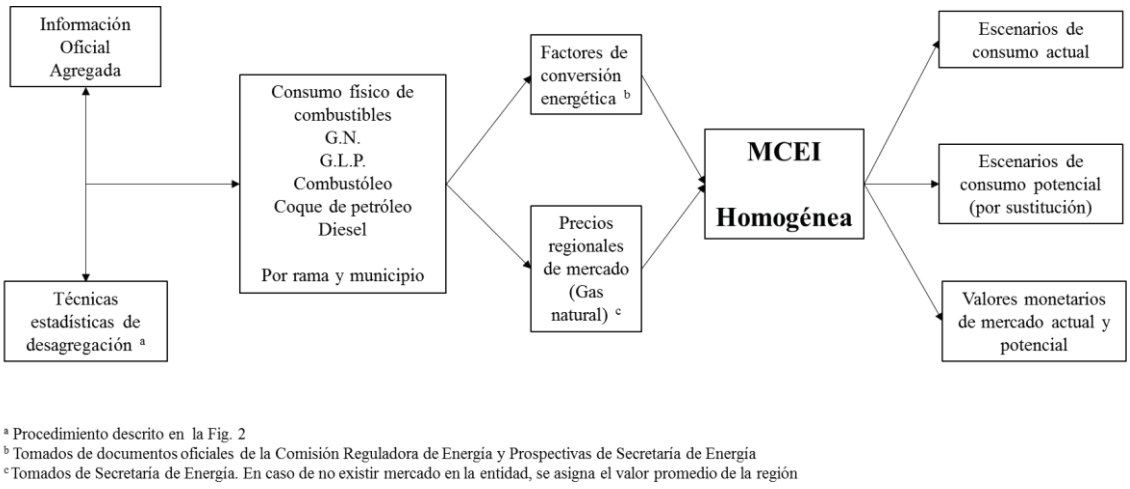
Esta dependencia ciertamente tiene una lógica de minimización de costos: a partir de 2008, los diversos precios internacionales del gas natural empezaron a diferenciarse y el de Henry Hub, del sur de Texas, que es el precio de referencia de la molécula en México, se dirigió a la baja y se convirtió en el menor precio internacional. De un precio de 8.85 Dls por Millón de Btu, ha descendido sin interrupción cada año hasta 2.60 Dls., muy por debajo de otros precios internacionales. La creciente capacidad de Estados Unidos de producción de gas shale está detrás de este abaratamiento histórico. Sin embargo, no debe perderse de vista que el costo de la partícula en México es prácticamente desconocido, ya que siempre se ha asociado, como costo de oportunidad, al gas importado del sur de Texas, por mínima que fuera la cantidad importada. En el campo energético, la geografía del gas natural es un claro ejemplo de la voluntad integracionista del gobierno mexicano bajo argumentos mercantilistas, al margen de consideraciones geopolíticas, en algo como la energía que no es una simple mercancía más.

III. CONSTRUCCIÓN DE LA MCEI Y LA EXPANSIÓN POTENCIAL DEL CONSUMO DE GAS NATURAL.

La información oficial disponible respecto al consumo de gas natural y otros hidrocarburos para usos industriales normalmente es presentada de forma agregada, lo que vuelve necesario el cálculo de estimaciones que precisen con mayor detalle el dinamismo territorial y sectorial de los energéticos en cuestión para una mayor claridad y comprensión del sector.

En la Fig. 1 se presenta un esquema del orden metodológico usado para la obtención de la MCEI. Como ahí se indica, se parte de las cifras de información oficial proporcionada por instituciones nacionales, cifras a las que se les aplican técnicas estadísticas de desagregación (detalladas en la Fig. 2), para obtener consumos de volumen físico de cada combustible, es decir, expresados en las unidades de medida propios de cada energético (millones de pies cúbicos, barriles diarios o toneladas anuales, según cada caso). Para logar homogeneidad en la matriz se utilizan factores de conversión o equivalencia energética según los estándares publicados por la Secretaría de Energía y la Comisión Reguladora de Energía, de manera que podemos expresar todos los consumos en millones de BTU diarios

Finalmente se adopta al gas natural como numerario para expresar la MCEI, de manera que es posible identificar el mercado potencial de gas natural por sustitución. Los precios son definidos según las regiones que se establecen en la Secretaría de Energía.



[a] Procedimiento descrito en la Fig. 2
[b] Tomados de documentos oficiales de la Comisión Reguladora de Energía y Prospectivas de Secretaría de Energía
[c] Tomados de Secretaría de Energía. En caso de no existir mercado en la entidad, se asigna el valor promedio de la región

Fig. 1. Construcción de la MCEI

Fuente: Elaboración propia

Con fines ilustrativos se presenta en la Fig. 2 el proceso de desagregación para gas natural que seguimos; en lo general, el mismo método es aplicado para cada uno de los cinco combustibles. El punto de partida incluye los consumos regionales según la clasificación territorial propuesta por la Secretaría de Energía, así como los consumos nacionales por actividad industrial; se utiliza una variable de distribución para cada combustible según la lógica de consumo y ramas industriales demandantes conocidas en la literatura especializada, de manera tal que es posible llegar a calcular los consumos estatales y municipales conforme las especificaciones estadísticas mostradas en el diagrama.

Es importante precisar que ésta técnica nos permite llegar sólo a resultados en volúmenes físicos; para hacer comparables los resultados entre combustibles es imprescindible realizar las transformaciones pertinentes como se explicó anteriormente. Sin embargo, aún sin recurrir a tales ejercicios estadísticos complementarios, brinda la posibilidad de avanzar en la construcción de una geografía nacional basada en el consumo de hidrocarburos en la industria nacional.

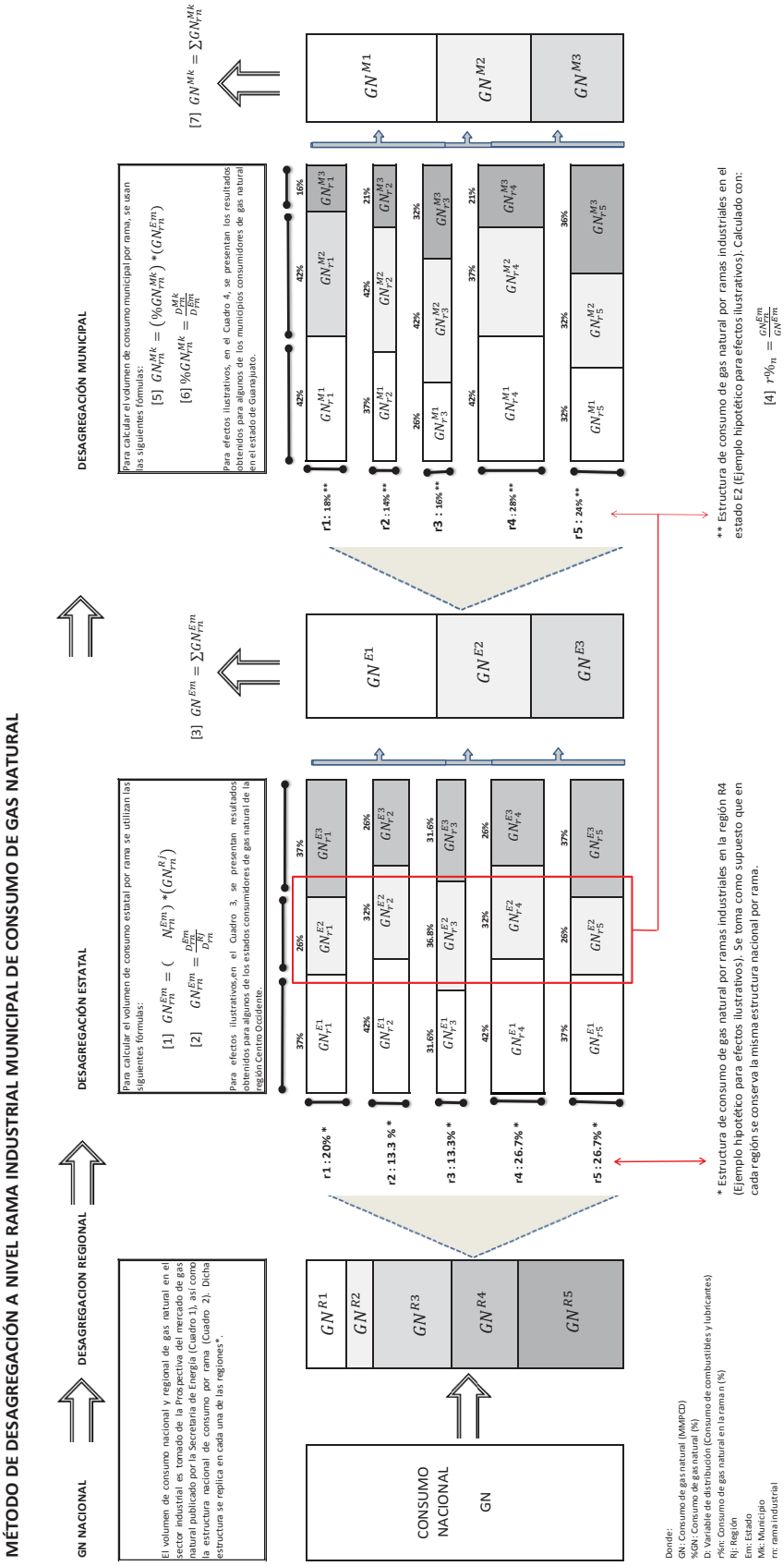


Fig. 2. Estimación de consumo de GN para usos industriales por rama y municipio

Fuente: Micheli, Romero, Valle (2013) pp. 102

IV. PRINCIPALES RESULTADOS

La MCEI nos permite verificar el orden de importancia de cada uno de los combustibles por región, estado o incluso municipio. En el presente documento presentamos algunos resultados generales que muestran los perfiles, nacional regional y por rama industrial del consumo actual de los hidrocarburos en cuestión. Por otro lado, también se revisan algunos hallazgos importantes acerca del consumo potencial por sustitución.

A. Consumo actual de hidrocarburos en la industria

La MCEI obtenida revela la importancia del gas natural en el esquema de consumo industrial para cada una de las regiones del país (ver Tabla 4). Del volumen total de hidrocarburos consumido a nivel nacional, casi el 70% es gas natural, seguido de Coque de petróleo. El de menor peso relativo es el combustóleo con apenas una participación superior al 1%.

Resultan relevantes algunas diferencias entre regiones. En el noreste del país el gas natural es la región en la que tiene un mayor peso, mientras que en el noroeste es en donde menor relevancia presenta y es en éste último en donde el Coque de petróleo y el diésel son más usados con fines industriales. En la Tabla 5 se presenta la estructura del total energético aportado por hidrocarburos consumido por rama industrial. Las tres principales actividades demandantes son Industrias básicas de metales, Cemento hidráulico y Química, en conjunto estas tres ramas consumen más del 45% del total nacional. Por otro lado, Textiles, prendas de vestir, e industrias del cuero, cerveza y malta y minería, en conjunto consumen apenas por encima del 6% durante 2016.

Tabla 4. MCEI 2016, participación de hidrocarburos por región

Región	Gas natural	Gas LP	Combustóleo	Coque de petróleo	Diésel	Total
Nacional	69.9%	5.6%	1.2%	15.7%	7.6%	100%
Noreste	83.3%	3.2%	0.3%	4.9%	8.3%	100%
Centro-Occidente	75.2%	3.5%	1.6%	14.9%	4.8%	100%
Sur-Sureste	61.8%	4.2%	2.2%	21.8%	10.1%	100%
Centro	60.8%	9.9%	1.3%	23.9%	4.1%	100%
Noroeste	31.0%	11.2%	1.9%	26.8%	29.1%	100%

Fuente: Elaboración propia

Tabla 5. Estructura del consumo de hidrocarburos en la industria 2016

Rama industrial	Participación
Industrias básicas de metales	17.3%
Cemento hidráulico	16.6%
Química	11.7%
Alimentos, bebidas y tabaco	7.3%
Productos metálicos, maquinaria y equipo	6.9%
Vidrio y productos de vidrio	6.9%
Papel y cartón, imprentas y editoriales	5.2%
Productos de minerales no metálicos	4.5%
Textiles, prendas de vestir e industria del cuero	2.1%
Cerveza y malta	2.0%
Minería	2.0%
Resto de las ramas	17.6%

Fuente: Elaboración propia

B. Consumo de gas natural en la industria

El consumo de gas natural está sujeto a la existencia de infraestructura de transporte como condición necesaria; durante 2016 el número de municipios que contaron con acceso a éste llegó a 289, distribuidos en 25 estados del país; sin embargo los resultados muestran que el consumo del mismo en México, es altamente concentrado: 48 municipios del país realizan en consumo del 88% del total nacional. Los estados con mayor número de municipios en dicha lista son Nuevo León y el Estado de México con seis y ocho respectivamente (ver Tabla 6), entre los 14 municipios de estos dos estados se consume el 30% del total.

El nivel de penetración del gas natural en la industria, medido como la participación del gas natural en la matriz de consumo energético por hidrocarburos, refleja que a nivel nacional es de casi el 70%, (ver Tabla 7). Siete ramas industriales reportan niveles superiores al 90% y Cemento Hidráulico es la actividad que resulta con un nivel de apenas de 3.9%. Por otro lado, en la Tabla 8, se presentan los resultados del nivel de penetración por entidad. Sobresalen nueve estados del país con penetración superior al 80%, en el extremo opuesto son siete estados en los que aún no tienen acceso a gas natural y Chiapas con un nivel de penetración de apenas 6%.

Tabla 6. Estados con principales municipios consumidores de gas natural para usos industriales 2016

Estados	Número de municipios	Consumo de GN MMPCD	Participación
Nuevo León	6	271.09	19%
México	8	164.70	11%
Guanajuato	5	114.90	8%
Coahuila	3	109.54	8%
Michoacán	2	100.74	7%
Ciudad de México	4	83.28	6%
Querétaro	2	80.87	6%
Veracruz	4	75.15	5%
Jalisco	3	63.37	4%
Chihuahua	2	49.06	3%
Tamaulipas	2	33.59	2%
Baja California	2	31.02	2%
Yucatán	1	25.45	2%
San Luis Potosí	1	20.54	1%
Puebla	1	19.50	1%
Tabasco	1	12.96	1%
Durango	1	11.80	1%
Total	48	1267.57	88%

Fuente: Elaboración propia

Tabla 7. Penetración del gas natural por rama industrial en el consumo de hidrocarburos 2016

Rama industrial	Penetración GN
Total Industrial	69.9%
Productos metálicos, maquinaria y equipo	99.5%
Productos de minerales no metálicos	99.0%
Textiles, prendas de vestir e industria del cuero	99.0%
Industrias básicas de metales	96.6%
Vidrio y productos de vidrio	95.4%
Cerveza y malta	92.6%
Alimentos, bebidas y tabaco	90.6%
Química	87.4%
Papel y cartón, imprentas y editoriales	84.8%
Minería	35.5%
Cemento hidráulico	3.9%
Resto de las ramas	49.8%

Fuente: Elaboración propia

Tabla 8. Nivel de penetración de gas natural en la industria por Estado 2016

Estados	Penetración GN
Michoacán	89%
Colima	88%
Coahuila	88%
Tabasco	87%
Querétaro	87%
Guanajuato	83%
Nuevo León	83%
Durango	81%
Tamaulipas	80%
Chihuahua	79%
Veracruz	78%
San Luis Potosí	78%
Yucatán	67%
Jalisco	63%
Ciudad de México	62%
México	62%
Tlaxcala	61%
Puebla	58%
Aguascalientes	57%
Zacatecas	49%
Morelos	44%
Hidalgo	44%
Baja California	44%
Sonora	35%
Chiapas	6%
Baja California Sur	0%
Sinaloa	0%
Nayarit	0%
Guerrero	0%
Oaxaca	0%
Quintana Roo	0%
Campeche	0%

Fuente: Elaboración propia

C. Mercado potencial

El gas natural se ha convertido en uno de los más importantes energéticos en México por sus mayor eficiencia, menor costo y amabilidad con el ambiente, por lo tanto, es una de las más importantes opciones para sustituir otros hidrocarburos. En este sentido, se hace un cálculo del crecimiento potencial del consumo de gas natural por sustitución. Se obtiene que en México se puede lograr un incremento superior al 40% respecto al consumo actual en la industria (ver Tabla 9). En Minería y Cemento hidráulico se presentan las más importantes áreas de oportunidad, pues como se observaba en la tabla 7, presentan los niveles más bajos de penetración. La región noroeste es la que presentaría una expansión más marcada respecto a su escenario actual de consumo con una variación superior al 200% en tanto que la región noroeste, con industria mucho más consolidada en torno al consumo de gas natural, es la de menor crecimiento con apenas un 20% (ver Tabla 10).

Tabla 9. Consumo de gas natural y expansión potencial por rama industrial

Rama	Consumo de GN MMBTU/día	Expansión potencial
Total Industrial	1475535	44.0%
Industrias básicas de metales	352899	3.6%
Química	215975	14.4%
Vidrio y productos de vidrio	138261	4.9%
Productos metálicos, maquinaria y equipo	144942	0.5%
Alimentos, bebidas y tabaco	138672	10.7%
Papel y cartón, imprentas y editoriales	93236	18.5%
Productos de minerales no metálicos	94778	0.0%
Textiles, prendas de vestir e industria del cuero	44100	0.0%
Minería	14905	186.4%
Cerveza y malta	39165	8.2%
Cemento hidráulico	13569	2595.2%
Resto de las ramas	185033	105.2%

Fuente: Elaboración propia

Tabla 10. Consumo de gas natural y expansión potencial por región

Región	Consumo actual MMBTU/día	Expansión potencial por sustitución
Nacional	1475535	44.0%
Noroeste	38035	222.8%
Noreste	530016	20.3%
Centro-Occidente	433697	32.8%
Centro	338713	64.7%
Sur-Sureste	135074	61.8%

Fuente: Elaboración propia

V. CONCLUSIONES

El consumo de gas natural para fines industriales es una palanca clave de la economía nacional, y si bien la expansión de uso de este energético no será significativa en los años próximos, debido sobre todo a las tasas de crecimiento mediocres de la economía, según nuestra estimación el efecto de sustitución sí podría ser una importante palanca de expansión del consumo.

Nuestras estimaciones amplían a 44 % el consumo de gas natural como cifra potencial si se generasen posibilidades técnicas y económicas de sustitución en todas las empresas que utilizan hoy un combustible diferente al gas natural. La región noroeste, en particular, vería más que duplicada su consumo actual de gas natural, por el efecto de sustitución.

Nuestra metodología está basada en la construcción de una matriz de consumo energético industrial para México, con base en ella, y una adecuada actualización periódica, es posible construir estimaciones que orienten decisiones públicas y privadas de inversión para apuntalar un mercado de gas natural moderno, con equilibrios regionales que, al día de hoy, son inexistentes.

REFERENCIAS

[1] Angelier, J. P., "Geopolitique du gaz, les defis et les chances", en *Politique Internationale,* No. 111, 2006.

[2] Chevalier, J.-M.; M. Derdevet; P.Geoffron, *L ´avenir énergetique: cartes sur la table*, Paris, Gallimard, 2012

[3] CONAPO, Delimitación de las zonas metropolitanas de México, 2010, recuperado en: http://www.conapo.gob.mx/en/CONAPO/Zonas_metropolitanas_2010

[4] Hansen, J.-P.; y J. Percebois, *Energie. Economie et Politiques*, Bruxelles, De Boeck, 2010

[5] Lajous, A., *Dilema del suministro de gas natural en México*, CEPAL, Naciones Unidas., 2013

[6] Lajous, A.; S. Wionczek Miguel , "La explotación del Gas Natural en México, 1976-1981", en S. Wionczek Miguel, *Problemas del sector energético en México*, pp. 107-130, México. El Colegio de México, 1983

[7] Guzmán, M.; A. Yúñez-Naude; y S. Wionczeck , *Uso eficiente y conservación de la energía en México: Diagnósticos y perspectivas*, pp. 29-78, México, 1985, El Colegio de México.

[8] Márquez, D El gas natural en México: antecedentes y evolución en los años setentas, en Márquez D. Miguel H, *La industria del gas natural en México*, *1970-1985*, pp. 13-35, México, El Colegio de México.,1989

[9] Micheli, J., Romero, M., Valle E. *El gas natural y su geografía industrial en México*, México, UAM Azcapotzalco, 2013, 111pp.

[10] Palazuelos, E., *El petróleo y el gas en la Geoestrategia Mundial*, Ediciones Akal, S. A., Madrid, España, 2008

[11] Parra, E. *Petróleo y Gas Natural: Industria, Mercados y Precios*, Ediciones Akal, S. A., Madrid, España, 2003

[12] Ramírez, J. (2013), Retos de la Industria del gas natural como combustible de transición, Energía a debate, Recuperado el 11 de febrero de 2013 de http://energiaadebate.com/retos-de-la-industria-del-gas-natural-como-combustible-de-transicion/

[13] SENER, *Prospectiva de gas natural 2016-2030*, México, 2016, recuperado en: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177624/Prospectiva_de_Gas_Natural_2016-2030.pdf

[14] Torres, A. (2012), Pemex alerta por crisis en entrega de gas natural, Recuperado el 15 de marzo de 2013 de http://www.dineroenimagen.com/2012-10-01/7793

Diseño, análisis energético e impacto económico de un sistema de refrigeración para conservar camarón, utilizando energía solar fotovoltaica.

J. Valle-Hernández[a], R. Román-Aguilar[a], J.A. Flores-Jiménez[a] y G.A. Sánchez-Reyes[a]
[a] Escuela Superior de Apan,
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Carretera Apan-Calpulalpan Km 8. Col. Chimalpa, Apan, Hidalgo, C.P. 43920, MÉXICO.
julio_valle@uaeh.edu.mx

***Resumen*— La captura de camarón en México se ha convertido en una actividad de importancia debido a que contribuye al desarrollo económico del país. La región del Pacífico produce 88% de la cantidad de camarón en peso vivo del país, los estados que mayor actividad pesquera presentan son: Sinaloa, Sonora, Nayarit y Baja California Sur; siendo algunos de ellos mismos, los estados donde las tarifas eléctricas son más altas y la radiación solar es considerable. En el presente trabajo se muestra el diseño de una cámara frigorífica para almacenamiento de camarón a partir de sus características biológicas para su óptima conservación. El sistema frigorífico propuesto opera bajo un ciclo de refrigeración convencional que incorpora paneles fotovoltaicos para aprovechar la radiación solar, siendo la zona del Pacífico una región con alta radiación promedio en México. Al diseño óptimo del sistema de refrigeración se le realizó un análisis energético para determinar la energía a suministrar por el sistema fotovoltaico. Como resultado del trabajo se presenta el dimensionamiento del sistema de refrigeración acoplado al sistema fotovoltaico, además del impacto económico que tendría ese sistema comparado con uno que utilice energía eléctrica de la red**

Keywords*— *Refrigeración convencional, camarón, energía solar, páneles fotovoltáicos, análisis energético.

I. INTRODUCCIÓN

La captura de camarón en México tiene un fuerte impacto en la economía regional, ya que debido a su ámbito geográfico se encuentra en todo el litoral del Pacífico mexicano y tiene un elevado precio en el mercado nacional e internacional, estimándose un valor de producción arriba de los 5,019 millones de pesos.

Son alrededor de cinco especies de camarón las que se pueden encontrar en la región del Pacifico, y de acuerdo con el Anuario Estadístico de Pesca, del total de los recursos pesqueros mexicanos, la vertiente del Pacífico contribuye con alrededor del 80% del total de las capturas, siendo el litoral mexicano más importantes.

Por otra parte, para procesar el camarón se cuenta en el litoral del Pacífico con alrededor de 177 plantas congeladoras, ubicando el mayor número de ellas (67) en el estado de Sinaloa. La mayor parte del producto que se pesca (97.6%) es maquilado para su exportación en forma congelada, por ello debe cumplir los requisitos adecuados para garantizar la mejor calidad posible y alcanzar mayores precios en su comercialización, dichos requisitos se establecen en normas que las empresas procesadoras deben cubrir.

La totalidad de plantas congeladoras operan con sistemas convencionales de refrigeración por compresión de vapor, debido a que el camarón requiere conservarse a bajas temperaturas alrededor de -2º C. Lo anterior supone una mayor partida del consumo de electricidad y en consecuencia el pago de elevadas tarifas a la Comisión Federal de Electricidad, lo que ha generado la búsqueda de nuevas alternativas. Además desde el punto de visto medioambiental, la emisión de gases que se generan por la quema de combustibles fósiles tienen un impacto ecológico negativo ya que degrada en gran medida la capa de ozono y propicia el aumento del calentamiento global que crece considerablemente día con día.

Los sistemas fotovoltaicos son plantas generadoras de electricidad que funcionan por medio de la radiación proveniente del sol. Los paneles solares convierten la radiación solar en energía eléctrica mediante módulos fotovoltaicos. Un sistema de energía eléctrica fotovoltaica puede interconectarse a la red eléctrica nacional. Un sistema típico de este tipo está compuesto por paneles solares, inversores de corriente interactivo que funcionan en paralelo con la red eléctrica, sistema de montaje para soportar los paneles y accesorios de conexión. Dichos sistemas tienen una vida útil de 20 a 25 años [5].

En el presente trabajo se realiza el diseño de una cámara frigorífica que funciona mediante un sistema convencional de compresión de vapor que incorpora paneles fotovoltaicos y aprovecha la radiación solar de la zona del Pacífico.

II. METODOLOGÍA

La metodología que se llevó a cabo durante el proyecto se plantea a continuación:

- Definir la ubicación donde se implementará el sistema de refrigeración, alimentado con energía solar, para determinar las condiciones ambientales a lo largo del año; temperaturas, radiación térmica, latitud y altitud. Así como las tarifas establecidas por comisión federal de electricidad (CFE) para esa región del país.

- Dimensionar los parámetros del diseño de la cámara frigorífica tales como: el volumen, el material de las paredes, techos y suelos, la maquinaria interna de operación, el tipo de iluminación y número de operarios. Además se debe especificar la temperatura y humedad que requiere el camarón para su conservación.
- Determinar la carga térmica para el diseño de un sistema de refrigeración por compresión de vapor, seleccionando un refrigerante adecuado a las condiciones de operación en la región.
- Realizar el dimensionamiento fotovoltaico para conocer el número de paneles solares necesarios para cubrir la demanda energética que requiere la cámara.
- Se analiza, en base al costo de inversión de los paneles solares, cual sería el tiempo en que se recuperará la inversión.
- Finalmente se muestran los resultados que incluyen la comparativa del costo de un sistema de refrigeración por compresión con suministro convencional y uno con energía solar.

III. Planteamiento de las condiciones de diseño

A. *Ubicación de la instalación de almacenamiento*

Para la ubicación del proyecto se seleccionó el estado de Sinaloa en el municipio de Culiacán, las coordenadas del lugar fueron de utilidad para obtener las condiciones climatológicas y térmicas de la zona (latitud 25º83' y longitud -108º23'). Las condiciones climatológicas y térmicas, para cada uno de los meses del año, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones climatológicas y térmicas (Fuente: NASA surface meteorology and solar energy).

Mes	Velocidad del viento	Irradiación Solar	Luz de día	Tamb Máx	Tamb Min
	m/s	kWh/m2	horas	º C	º C
Ene	4.16	6.61	10.7	25.1	6.77
Feb	4.48	7.07	11.3	29.2	7.8
Mzo	4.99	8.17	12	34.8	9.99
Abr	4.8	8.39	12.7	37.2	12.5
May	4.43	8.8	13.4	36.8	14
Jun	4.08	7.99	13.7	31.5	14.6
Jul	3.94	6.24	13.5	30.7	13.8
Agto	3.64	5.94	13	31.1	13.8
Sept	3.49	6.13	12.3	28.2	13.7
Oct	3.62	6.82	11.5	26.4	11.8
Nov	3.88	6.79	10.9	25.2	9.73
Dic	3.91	6.22	10.5	24	7.53
Prom	4.118	7.097	12.125	30.016	11.335

En el estado de Sinaloa, durante los periodos de veda se prohíbe llevar a cabo la acción de pesca de especies marinas en zonas específicas mediante normas oficiales y acuerdos, con el propósito de resguardar los procesos reproductivos de dichas especies[8].
En el caso concreto del camarón para la temporada 2017, según la Comisión Nacional de Agricultura y Pesca, se estableció el día 20 de Marzo del mismo año como la fecha de inicio de veda para las regiones que abarcan los sistemas lagunarios, marismas y bahías de la zona del pacífico; la fecha estimada para dar por finalizada esta temporada de veda es el día 25 de agosto del mismo año [9].

B. *Descripción del proceso*

El proceso de refrigeración requiere que el camarón entre a la cámara a 5 °C y reduzca su temperatura hasta -2 °C; el proceso de conservación debe ser a -18 °C, a esta temperatura el camarón mantiene sus propiedades organolepticas en un punto perfecto en el que las bacterias y microorganismos extremófilos dificilmente puedan reproducirse y así infectar nuestro producto; se requiere tambien una humedad de 95% aproximandamente para evitar que el mismo proceso de enfriamiento produzca una resequedad en el camarón.

La cámara se diseñó en sus cuatro paredes de tabique, y techo de concreto con una capa de poliuretano como aislante con un espesor de 6.35 cm, el volumen se definió en función de la cantidad de camarón que se almacena. El camarón se almacena en recipientes de plástico con capacidad de 23 kg, colocados en estanterías en las cuales se colocarán 20 recipientes, dichas estanterías están fabricadas de acero inoxidable; la luminaria será fabricada en poliéster y fibra de vidrio con una junta de poliuretano para garantizar la estanqueidad al cierre, un difusor de policarbonato, con una bandeja de aluminio espejo para hacer rebotar los lúmenes con clips de cierre de acero inoxidable, todo esto para soportar temperaturas de hasta -30° C, y dos tubos con una potencia de 58 W.

C. *Etapa de alimentación*

El suministro de energía eléctrica que requiera el sistema de refrigeración lo aportará el sistema fotovoltaico interconectado a la red de la comisión federal de electricidad. Tomando en cuenta que el diseño del sistema fotovoltaico aportará la energía eléctrica promedio necesaria a lo largo del año, alimentando la mayor parte del consumo requerido. Esto a su vez generará que el pago por el servicio eléctrico sea nulo en algunos meses del año, y en algunos otros se deba pagar una cantidad mínima en comparación con los costos si se operara sin los paneles fotovoltaicos.

IV. Diseño del sistema frigorífico

A. *Análisis de la carga*

Se conoce como carga térmica a la cantidad de calor que se debe extraer del sitio a refrigerar para mantener la temperatura deseada.
La carga total que se consideró en la cámara frigorífica fue la sumatoria de: la carga generada por el producto, la carga por transmisión en paredes y techo, la carga por ocupantes, la carga por iluminación y la carga por infiltración. A continuación se describen el calculo de cada una de ellas.

- Carga generada por el producto

Para mantener las condiciones óptimas que requiere el producto a almacenar es necesario retirarle el calor preciso para que alcance la temperatura requerida en el proceso de refrigeración o de congelación.

Para llevar el producto de la temperatura de llegada a la cámara hasta la temperatura en el punto de congelación, así como para llevarlo del punto de congelación hasta la temperatura de almacen, se requiere determinar el calor sensible para ambos casos, y se determinaron de la siguiente manera:

$$Q_S = m\ Cp\ \Delta T \qquad (1)$$

donde:
Qs = es la cantidad de calor sensible a eliminar por arriba y por debajo del punto de congelación del producto (kJ)
m = es la cantidad de masa del producto (kg)
Cp = calor específico del camarón por arriba y por debajo del punto de congelación (kJ/kg ºC)
ΔT = diferencia de temperaturas entre las temperaturas inicial y final en ambos casos (ºC)

El calor que se necesita para que el producto pase por su punto de congelación, se requiere eliminar calor latente, el cual se obtuvo de la siguiente manera:

$$Q_L = m\ HL \qquad (2)$$

donde:
QL = es el calor latente de congelación necesario (kJ)
m = es la cantidad de masa del producto (kg)
HL = es el calor latente de congelación (kJ/kg)

- Carga por transmisión en paredes y techo

Para el caso particular de las paredes de la cámara frigorífica se consideró una capa de poliuretano, seguida de una capa externa de tabique.
Mientras que el techo se propuso de poliuretano con capa externa de cemento.
Cada elemento que se interpone entre dos fluidos a diferentes temperaturas está sometido a una transferencia de calor, el cual se ve afectado por algunos parámetros específicos de cada material. La variación de calor a través de las paredes y techo está dada por la conductancia de la capa superficial del aire la cual se designa con la letra f2(interiores) y con f1(exteriores), y se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$f = 1.6 + 0.3\ V \qquad (3)$$

donde:
V = velocidad del viento (interior y exterior de la cámara)

Para obtener la cantidad de calor que se transmite a través de una pared compuesta de dos o más materiales que separan dos fluidos con diferentes temperaturas, se utilizaron las siguientes expresiones:

$$Q = A(T_1 - T_2)\ U \qquad (4)$$

$$U = 1 / ((1/f_1)+(e_1/k_1)+(e_2/k_2)+(1/f_2))$$

donde:
Q = es el calor transferido
A = es el área expuesta al flujo de calor
U = es el coeficiente de conductividad térmica total
e_1 = es el espesor poliuretano
k_1 = es la conductividad térmica del poliuretano
e_2 = es el espesor tabique (paredes)
k_2 = es la conductividad térmica del tabique (paredes)
e_2 = es el espesor cemento (techo)
k_2 = es la conductividad térmica del cemento (techos)
ΔT = diferencia de temperaturas entre el lado interior y el lado exterior

- Carga por ocupantes

Para calcular esta carga térmica se obtuvo del manual de BOHN el valor de calor equivalente por persona que ingresa a una cámara operando a - 17.8 ºC.
La expresión utilizada fue la siguiente:

$$Q = P * CEPP \qquad (5)$$

donde:
Q = es el calor generado por el personal
P = es el número de personas que entran a la cámara
CEPP = es el calor equivalente por persona

- Carga por iluminación

El equipo que se utiliza para alumbrado genera energía lumínica, pero a la vez cede energía calorífica al lugar donde se encuentra instalado.
La cantidad de calor cedido se puede obtener si se conoce la potencia térmica de las lámparas que se deseen emplear. Para ello se utilizó la siguiente expresión:

$$Q = NL * Watts\ de\ cada\ lámpara \qquad (6)$$

donde:
Q = es el calor generado por alumbrado
NL = es el número de lámparas instaladas

- Carga por infiltración

Este punto se refiere a la transmisión de calor que ocurre por la entrada de aire exterior hacia la cámara dependiendo la temperatura del medio ambiente. Se debe principalmente a la apertura de puertas y ventanas que comunican con el

exterior, así como lás áreas mal selladas en la cámara (marcos y paredes).
Para determinar este cálculo se parte del concepto del número de cambios de aire que ocurren en el interior del espacio refrigerado en un intervalo de tiempo determinado.

Generalmente estos cambios de aire se miden en una hora y están en función directa del volumen total del espacio a enfríar o a congelar.

Mediante la carta psicométrica, en los puntos de alta y baja temperatura, se determina la entalpía y el volumen específico. A continuación se describen las expresiones utilizadas:

$$Q\ inf = Qext - Qint \qquad (7)$$

$$Q\ int = (HTinterior * Vinfiltrado)/Uinterior$$

$$Q\ ext = (HTexterior * Vinfiltrado)/Uexterior$$

$$Vinfiltrado = Vcam * (C.A./hr)(USO)$$

donde:
Qinf = es el calor por infiltración
Qext = es el calor del aire exterior
Qint = es el calor del aire interior
Vcam = es el volumen del espacio a refrigerar
HTexterior = es la entalpía a la temperatura exterior
HTinterior = es la entalpía a la temperatura interior
Vinfiltrado = es el volumen infiltrado
Uexterior = es el volumen específico al exterior
Uinterior = es el volumen específico al interior
C.A./hr = es el número de cambios de aire por hora
USO = es el tipo de uso (pesado o prolongado)

B. Ciclo de refrigeración

El trabajo que efectúa el compresor se determinó a partir de realizar el diseño del ciclo de refrigeración, el cual consta de un proceso de compresión de vapor que sigue las etapas descritas a continuación y se observan en la imagen 2.

6 > 1. El refrigerante comienza a absorber el calor generado en el evaporador y se satura hasta que cambia a fase de vapor.

1 > 1'. Para asegurarse que no entre líquido al compresor se le da un sobrecalentamiento al vapor de 5 grados.

1' > 2. Ingresa al compresor donde alcanza la presión de alta y por consiguiente una temperatura mayor a la del ambiente.

2 > 3. Comienza a desecharse calor al medio en fase vapor siguiendo las leyes de la termodinámica por diferencia de temperaturas.

3 > 4. Una vez que se desechó el calor, se ha logrado pasar el refrigerante completamente a fase líquida

4 > 5. Se le da un sub-enfriamiento de 5 grados a la salida del condensador para quitarle calor sensible y aumentar la eficiencia total del sistema.

5 > 6. A continuación se hace pasar por una válvula de expansión para volver a la presión de baja y alcanzar la temperatura requerida para enfriar el camarón e iniciar nuevamente el ciclo.

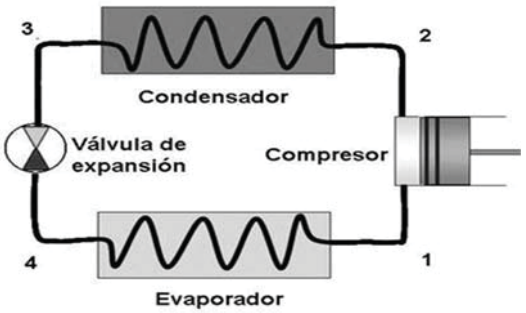


Imagen 1. Ciclo de compresión de vapor

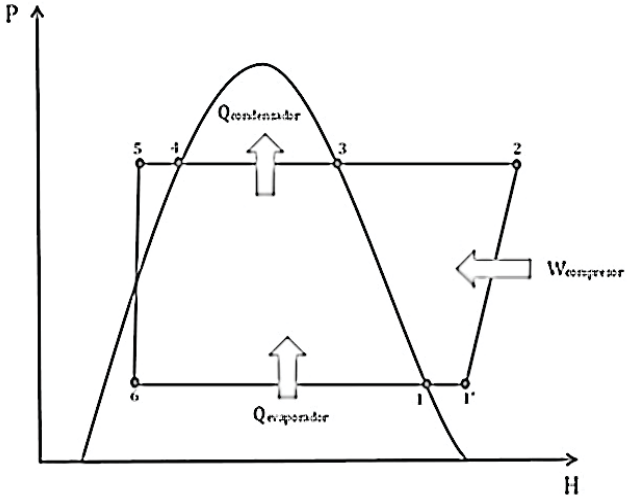


Imagen 2. Diagrama P-H para el sistema de compresión de vapor.

- Selección del refrigerante

El refrigerante R407c es una mezcla no azeotropica de R-32, R-125 y R-134a, posee una baja toxicidad aún despues de haber estado expuesto a él, con un limite de exposición permisible de 1000 ppm; para evitar fugas y el fraccionamiento de la mezcla, debe de cargarse en estado líquido.
En comparativa con el R-22 observamos que su comportamiento es similar aunque alcanza presiones mayores en distintos rangos de temperatura; al no tener moleculas de cloro en su composición este refrigerante no contribuye en la degradación de la capa de ozono, pero tiene un valor GWP de 1744 relativamente bajo en comparacion con 3922 de R404a y mayor que 1430 del R-134a [10].

V. ANÁLISIS ENERGÉTICO

A. *Trabajo del compresor*

El compresor es la parte esencial del sistema, ya que es el encargado de realizar el trabajo dentro del ciclo de refrigeración. Este trabajo depende del flujo másico del refrigerante necesario, el cual se ve afectado por la carga térmica a remover y ésta a su vez por la temperatura de condensación.
Una vez establecidos los estados del sistema, se obtuvieron los valores termodinámicos en cada punto del ciclo utilizando la tabla de propiedades termodinámicas de DuPontTM Suva 407c.

Tabla 2. Parámetros termodinámicos del refrigerante para el mes de Abril.

	Estado 1	Estado 1`	Estado 2	Estado 3	Estado 4	Estado 5	Estado 6
Temp (ºC)	-21	-16	55.42	32.58	39.2	34.2	-21
Presión (KPA)	202.6	202.6	1692.1	1692.1	1692.1	1692.14	202.6
Entalpía (KJ/KG)	401.5	405.37	451.58	429.33	261.96	261.96	261.96
Entropía (Kj/Kg*K)	1.8176	1.832	1.83	1.76	1.208	1.20802	1.8176
Vol Esp (m3/Kg)	0.114	0.116	0.021	0.019	0.0009	0.0009	0.114
Fase	Vapor Sat	Vapor Sob	Vapor Sob	Vapor Sat	Líquido Sat	Líquido Sub	Mezcla

Los cálculos se realizaron para todos los meses del año, en la tabla 2 se observan para el mes de Abril los parámetros termodinámicos del refrigerante en cada estado del ciclo, ya que en Abril realizará mayor trabajo el compresor.

El compresor seleccionado fue uno de tipo Scroll con eficiencia del 88%, debido a que estos tienen menos partes móviles en comparación con los de pistón lo que los hace más compactos y menos ruidosos.

Para obtener las condiciones de operación se utilizaron las siguientes expresiones:

$$mRef = Qevaporación / (h1' - h6) \quad (8)$$

$$Wcomp = (h2 - h1') * mRef \quad (9)$$

$$COP = Qevaporación / Wcomp \quad (10)$$

$$Vcomp = mRef * Vesph1' \quad (11)$$

$$Qcondensación = (h2 - h5) * mRef \quad (12)$$

donde:
mRef = es el flujo másico del refrigerante
h = es la entalpía respectiva para cada estado del sistema
Wcomp = es el trabajo que realiza el compresor
Vcomp = es el flujo volumétrico del compresor

B. *Sistema fotovoltaico*

Para poder implementar un proyecto fotovoltaico se debe tomar en cuenta las siguientes consideraciones:

- La radiación que llega a la Tierra no es constante.
- Se debe tener una superficie disponible para colectar la energía en los paneles.
- La locación es de suma importancia, así como la hora del día y época del año.
- Requiere poco mantenimiento debido a que están diseñados para resistir condiciones atmosféricas adversas.

Los módulos fotovoltaicos (MF) pueden tener tamaños desde 0.5 m^2 hasta 1.3 m^2 y constan normalmente de 36 celdas conectadas eléctricamente en serie o en paralelo. La vida de los MF está entre 25 a 30 años y nunca dejan de generar electricidad, aunque en 10 años reducen su potencia en un 10%.

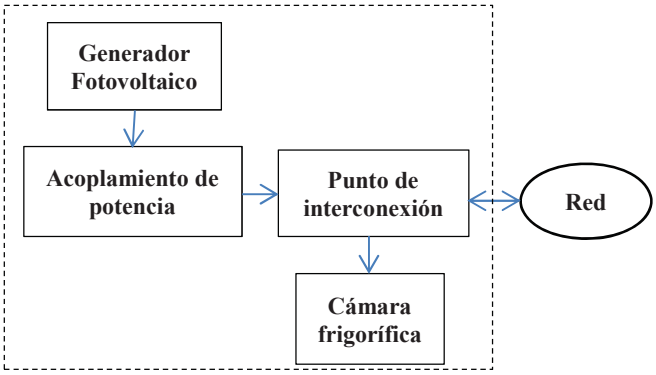


Imagen 3. Diagrama de la conexión fotovoltaica a la red eléctrica.

Los sistemas conectados a la red no tienen sistema de acumulación de energía, ya que el total de la energía que se produce durante las horas de radiación se canaliza directamente a la red eléctrica; y en las horas donde no existe radiación la carga es alimentada por la red. La finalidad de este tipo de sistemas es la de aportar la mayor cantidad posible de energía[7].

Algunos de los criterios que se deben tomar en cuenta en el diseño de un sistema fotovoltaico son la altitud del lugar, la energía consumida diariamente, el tipo de inversor, la inclinación y orientación.

La selección del panel fotovoltaico y sus características fueron las siguientes:

Tabla 3. Ficha técnica del panel.

Tipo	Monocristalino
Potencia máxima	270 W
Eficiencia	16.62%
Coef. Temp. Max.	-0.369%/°C
Área del panel	1.62 m^2

Para el dimensionamiento del sistema fotovoltaico se tomó en cuenta el promedio anual de recurso solar obtenido en horas para el municipio de Culiacán en el estado de Sinaloa, que es de 7.097 hrs al día. Y se consideró una radiación solar de 1000 W/m2 al día que llegan a la superficie de la tierra[5].
La determinación del número de paneles se hizo de la siguiente manera:

#Paneles= Energía eléctrica demandada / Energía por cada panel (13)

Para saber la energía que se obtiene de cada panel se realizó:

*Epanel= Potencia*Recurso solar (14)*

El funcionamiento de la cámara se rige en tres etapas: la primera es el proceso donde el camarón se lleva desde la temperartura de entrada hasta el punto de congelación, dicha fase se lleva a cabo en 24 hrs y requiere una carga de 3.07 kW. Posteriormente para hacer que el producto alcance completamente su punto de congelación genera una carga de 32.07 kW y lo hará en un tiempo de 24 hrs.

Posteriormente para mantener el producto a la temperatura de almacen requiere una carga térmica diferente como se muestra en la tabla 2.
El tiempo de operación de un compresor en sistemas de refrigeración opera generalmente entre 18 a 20 horas [11].
Se tiene entonces que para el trabajo máximo de compresor de 3.422 kW con la eficiencia de 88% al operar 20 horas, requiere una energía eléctrica de 60.22 kWh al día.

VI. Resultados

A. *Carga térmica a lo largo de año*

La carga térmica que se requiere para mantener el producto en almacenamiento a -18ºC es la que va a efectuar el efecto refrigerante mediante el uso de un compresor antes descrito. En la tabla 4 se muestra la relación de la carga que se debe extraer en relación con la temperatura máxima que se ha registrado en el estado de Sinaloa.

Tabla 4. Comparativa de la carga térmica y la temperatura mensual.

Mes	Temp Amb Máx (ºC)	Qtotal kW
Enero	25.1	9.393
Febrero	29.2	9.803
Marzo	34.8	10.355
Abril	37.2	10.619
Mayo	36.8	10.623
Junio	31.5	10.109
Julio	30.7	10.014
Agosto	31.1	10.059
Septiembre	28.2	9.765
Octubre	26.4	9.571
Noviembre	25.2	9.429
Diciembre	24	9.292

B. *Análisis termodinámico del ciclo*

El ciclo termodinámico opera en siete estados y a través de los cálculos correspondientes se puede obtener el trabajo que ha de realizar el compressor para poder extraer el calor necesario del evaporador del sistema. En la imagen 1 y 2 se puede observar el proceso termodinámico. El trabajo del compresor se obtiene entre los estados 2 y 1' una vez obtenido el flujo másico.

En la tabla 5 se observan los datos obtenidos una vez que se realizaron los cálculos para el sistema de compresión de vapor. El número de paneles se obtiene de la relación del trabajo de compresión al día entre la energía del panel fotovoltaico.

Tabla 5. Parámetros de operación de la cámara de refrigeración.

Mes	Tamb Máx	Qevap	Wcomp	COP	Qcond	Wcomp
	° C	kW	kW		kW	kWh
En	25.1	9.393	2.648	3.547	12.042	52.96
Feb	29.2	9.803	2.883	3.400	12.686	57.66
Mar	34.8	10.355	3.242	3.194	13.597	64.84
Abr	37.2	10.619	3.422	3.103	14.041	68.44
May	36.8	10.623	3.407	3.118	14.030	68.14
Jun	31.5	10.109	3.049	3.315	13.158	60.98
Jul	30.7	10.014	2.994	3.345	13.008	59.88
Agst	31.1	10.059	3.020	3.330	13.079	60.4
Sept	28.2	9.765	2.841	3.437	12.606	56.82
Oct	26.4	9.571	2.734	3.501	12.305	54.68
Nov	25.2	9.429	2.661	3.543	12.091	53.22
Dic	24	9.292	2.592	3.585	11.884	51.84

C. *Análisis energético*

Se consideró más factible hacer el análisis energético del número de paneles requeridos para almacenar el producto durante los seis meses que se especificaron. El número de paneles y el área necesaria se describen en la tabla 6.

Tabla 6. Requerimientos del análisis energético.

	Energía eléctrica (kWh)	Energía panel (kWh)	#Paneles	Área necesaria (m2)
Almacenamiento	59.155	1.9163	32	51.84

En la imagen 4 se muestra la relación de la energía que el compresor requiere para realizar el ciclo de compresión (el cual es constante), con respecto a la energía que los paneles fotovoltaicos suministran a lo largo de un periodo de 12 meses. Mostrando que en los meses de Enero a Febrero y Septiembre a Diciembre será requerido consumir del SEN (Sistema Eléctrico Nacional) y de Marzo a Agosto la energía producida estará por encima de la energía requerida por el compresor y se aportará a la red del SEN.

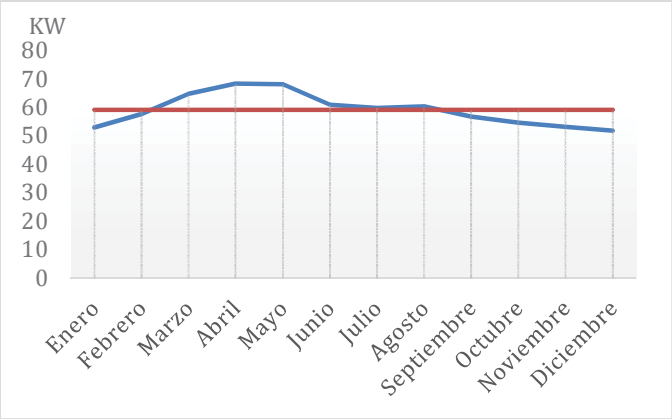


Imagen 4. Relación de energía la requerida y la energía suministrada.

D. Impacto económico.

En México, el costo del watt fotovoltaico instalado está alrededor de $35.00 MN [12]. Lo cual significa que para soportar la potencia requerida por el compresor que es de 3011 W, requiere una inversión aproximada de $108,047.59 MN.

Para la tarifa eléctrica del suministro se tomaron los datos de las cuotas mensuales autorizadas de CFE, la tarifa ordinaria para servicio general en media tensión (O-M), con demanda menor a 100 kW para la región Noroeste del país en el 2016. Las cuales varían mensualmente y se sumaron para obtener un costo anual de $31,428.79 MN.

Lo anterior nos muestra que la recuperación de inversión se lograría en aproximadamente 4 años según la relación del costo del watt fotovoltaico instalado entre la tarifa de facturación de CFE [13].

CONCLUSIONES

En este trabajo se pueden observar las ventajas de implementar alternativas tecnológicas que sean renovables y que busquen reducir costos en los sectores productivos. La aplicación de sistemas fotovoltaicos es una de estas alternativas que se pueden acoplar a sistemas de refrigeración convencional en varios procesos de producción, que aunque puede requerir altos costos de inversión, los resultados muestran que es factible y rentable a mediano plazo.

En particular, para el almacenamiento de camarón en la región del Pacífico se puede observar que en algunos meses del año la radiación térmica no será sufuciente para proveer de energía eléctrica al sistema de refrigeración, por lo que la energía faltante será suministrada por la red eléctrica. No obstante, la energía eléctrica adquirida será compensada por la de los meses donde la radiación solar produzca una mayor cantidad de electricidad a la requerida por la cámara frigorífica.

Un aspecto importante a tomar en cuenta es el hecho de realizar un buen dimensionamiento frigorífico que satisfaga las condiciones de almacenamiento del producto a conservar y no haya un excedente de carga requerida. Además de actualizar los costos de la facturación del suministro energético, ya que estos están sujetos a los cambios en los costos impuesto por CFE.

Por ultimo hay que considerar el factor ambiental, pues el utilizar energía eléctrica producida por medios fotovoltaicos se tiene un impacto ecológico positivo, ya que al aplicar energías renovables en procesos industriales se reduce el uso de combustibles fósiles, minimizando el calentamiento global y contribuyendo a la mejora del ambiente.

REFERENCIAS

[1] E. Torrella, "La producción de frío"; Universidad politécnica de Valéncia, pp.33-54, 1996.
[2] Y.A. Cengel, M.A. Boles, "Termodinámica" McGrawn-Hill, Séptima edición, pp.908-997, 2012.
[3] J. Arellano, D. Estrada, F. Hernández, J. Serrano, "Proyecto de un sistema de refrigeración para congelar camarón de la ciudad de Campeche", Instituto Politécnico Nacional, 2009.
[4] J. Ortiz, "Estudio técnico-económico en la incorporación de fuentes de generación distribuida a la red eléctrica", Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
[5] F.A. Loaeza, C. Carmona, J.C. Tenorio, "Metodología de un sistema fotovoltaico conectado a la red (SFCR) para uso en luminarias del edificio 3 de la ESIME Zacatenco", Instituto Politécnico Nacional, Junio 2012.
[6] CFE, "Características de los equipos de medición y comunicación", Marzo 2012.
[7] CFE, "Requisitos técnicos para la interconexión", Marzo 2012.
[8] Dirección general de ordenamiento pesquero y agrícola, "Periodos de veda para especies marinas y dulceacuícolas", Enero 2017.
[9] Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca, "Acuerdos de Veda Publicados en el Diario Oficial de la Federación en el año 2016-2017", Marzo 2017.
[10] DuPont, "Ficha de datos de seguridad R407c"Abril 2006.
[11]T. Sánchez, "Ingeniería del frío: teoría y práctica". España, pp. 433, 2009.
[12]E. Gonzalez, "Los precios por kilowatt instalado de paneles solares en comercios y residencias continuan bajando", CCEEA, Octubre 2016.
[13]Y. García, "Diagnostico energético para equipos de refrigeración en tiendas de conveniencia", Universidad Autónoma Nacional de México, Septiembre 2014.

Plan de manejo de residuos en una empresa mueblera en el municipio de Ocotlán Jalisco

M. González Riojas, G. Pineda Flores, C. Monterrubio-Badillo
Instituto Politécnico Nacional-CMP+L,
Ciudad de México, México
migonzalez@ipn.mx, gpineda@ipn.mx,
mmonterrubio@ipn.mx

R. Vázquez Medina
Instituto Politécnico Nacional-CICATA Querétaro
Ciudad de Querétaro, México
ruvazquez@ipn.mx

Resumen—**Se presentan los resultados obtenidos del plan de manejo de residuos de una pequeña empresa ubicada en el Municipio de Ocotlán Jalisco. Siendo el polvo y los recortes de MDF (Medium Density Fiber) los residuos que se presentan representan en mayor proporción, con un 91.26% de la generación total. Anualmente se generan 72 ton de estos residuos, ubicando a la empresa como un gran generador de residuos de manejo especial (RME). Si se consideran todas las empresas muebleras (250) asociadas a la AFAMO (Asociación de Fabricantes de Muebles de Ocotlán), se estarían generando alrededor de 18,000 ton/año de MDF. Este residuo ocasiona síntomas de irritación respiratoria y síntomas alérgicos en la población laboral debido a que contienen en su composición un copolímero de urea-formaldehído y otros aglutinantes como copolímero de melamina-urea-formaldehído, resinas fenólicas o diisocianato polimérico de metileno. Una solución propuesta al problema ambiental es desarrollar tecnología limpia para reutilizar el polvo y los recortes de MDF en la fabricación de carbón activado para diferentes aplicaciones, entre las cuales se pueden destacar la producción de electrodos para celdas de combustible de electrolito sólido (SOFC), y/o como absorbente de colorantes y/o metales pesados para el tratamiento de aguas residuales industriales.**

Keywords—residuos, plan, manejo, mueblera, MDF

I. INTRODUCCIÓN

En México, existe alta vocación mueblera como lo demuestran el número de empresas, y contribución al Producto Interno Bruto (P.I.B.) de este país, al grado de aportar 2.6 % del Producto Interno Bruto (P.I.B.) para el año 2006, llegando a ser uno de los 20 sectores más eficientes en México. Para el 2014 se tenían registradas 27,131 del ramo, de las cuales el 97% corresponden a la microindustria, distribuidas en el país de la siguiente manera: Michoacán 11%; Estado de México 10%, Veracruz 9%, Jalisco 8%, Ciudad de México 7%, Oaxaca 6% y el resto del país 49%. De éstas empresas el 96.49% corresponden a micro, el 2.69% a pequeñas, el 0.68% a medianas y el 0.15% a grandes [1].

La industria del mueble que produce muebles domésticos, a partir de tableros de fibra de madera comprimida, denominados de aglomerado y tableros de partículas comprimidas (MDF), se considera una tradición familiar con un estilo de trabajo predominantemente artesanal, tanto es así que no figuran dentro de las asociaciones de fabricantes a nivel nacional.

El contenido de madera de los MDF típicamente excede 80% en masa, con 10% de aglutinante (8% de resina sólida) y 7% de agua [2]. La OSHA establece la concentración máxima permitida para el formaldehído en 0.75 ppm y para el polvo de MDF en 2.5 mg/m^3 a partir de estas concentraciones en el aire se ha encontrado que los factores que asocian los Síntomas de Irritación Respiratoria y Síntomas Alérgicos Debidos a la Exposición al Formaldehído y al polvo de MDF son el eczema atópico, asma alérgica y rinitis alérgica [3]. Las tres principales resinas aminoácidos utilizadas comercialmente son la urea formaldehído (UF), melamina-formaldehído (MF) y urea-melamina formaldehído (MUF). Algunos otros grupos importantes de resinas son fenol formaldehído (PF), tanino-formaldehído (TF), Fenol-resorcinol-formaldehído (PRF) e isocianato de metilo di-p-fenileno (MDI) [4].

Por otro lado, los principales residuos generados con alto volumen por este tipo de industria son: el polvo de MDF, aglomerado y el recorte de panel, que actualmente solo se reutilizan como combustible en la producción de ladrillo artesanal.

En el estado de Jalisco en los últimos diez años, el sector de la industria del mueble y gabinetes a base de panel, ha tenido un importante crecimiento, el establecimiento de micro empresas se ha visto favorecido, por ejemplo, en el municipio de Ocotlán el 65% de la actividad económica se basa en la fabricación de muebles de madera a base de tableros o panel de MDF y aglomerado. Sin embargo, de acuerdo al Diagnóstico básico de residuos de 2012, el estado de Jalisco está ubicado en la tercera posición en la generación de residuos sólidos urbanos (RSU), con un reciclamiento de residuos en el estado de 0.74%; en materia de residuos de manejo especial y residuos peligrosos no se menciona a la industria mueblera [5].

Para disminuir efectivamente el riesgo a la salud y al medio ambiente asociado al manejo de residuos peligrosos y de manejo especial generados en este tipo de industria, es imprescindible desarrollar planes de manejo de residuos con un enfoque preventivo, que contemplen tanto la disminución de la generación de éste tipo de residuos desde el origen, como el peligro intrínseco de los mismos y aseguren prácticas de gestión ambientalmente adecuadas. Esto permitirá conocer lo que se genera, medir lo que se genera y tomar medidas necesarias que contribuyan a mejorar la productividad y la consiguiente imagen del producto. El objetivo del presente trabajo fue realizar un plan de manejo de residuos en una microempresa mueblera en el municipio de Ocotlán Jalisco, a fin de buscar alternativas de tratamiento y reutilización de los residuos generados y disminuir los efectos adversos al ser humano y al ambiente; y dar un valor agregado a este tipo de residuos.

La empresa objeto de este estudio es una empresa ubicada en el municipio de Ocotlán Jalisco, por cuestiones de confidencialidad la hemos llamado "Empresa Estudio".

II. Materiales y Metodos

A. *Situación actual de la empresa*

Actualmente la empresa estudio desconoce la cantidad de residuos que genera. Todos sus residuos son recolectados por un tercero autorizado por el Gobierno que se encarga de darle la mejor disposición que él considere. Cabe destacar que el municipio de Ocotlán aún no define lineamientos para la disposición de los residuos que le competen. Los residuos peligrosos son recolectados por la misma empresa recolectora, los separa y envía a la capital (Guadalajara).

Los residuos derivados de los recortes, denominados por la empresa como "leña" son empleados por terceros como combustibles, para la fabricación de tabique rojo recocido en forma tradicional, al igual que los residuos en polvo, denominados por la empresa como "aserrín."

No existen registros por tipo y cantidad de residuos, lo cual impide tipificar el nivel de generador a la empresa, no cuentan con la caracterización del residuo que se genera como polvo de MDF y aglomerado, que no es aserrín, y desconocen el poder toxico y contaminante de dicho polvo. Por lo que es necesario iniciar con un programa básico para el manejo de sus residuos, generando registros para crear un historial y así poder tipificar a la empresa en su respectivo nivel de generador, tomando en cuenta lo que marca la Ley de Gestión Integral de los Residuos del Estado de Jalisco [24] en su capítulo III de las obligaciones generales, Artículo 41.

B. *Muestreo*

El objetivo del muestreo es caracterizar los residuos, la caracterización es la clave para un manejo y disposición responsable de los residuos. Al cuantificar los elementos potencialmente dañinos se pueden tomar decisiones acerca de su reutilización, reciclaje, tratamientos y/o eliminación. El conocimiento de éstos es importante al decidir sobre la elección del sistema de tratamiento. La norma NMX-AA-061-1985 [6] describe los pasos a seguir para la determinación de generación per-cápita de residuos sólidos urbanos, los que fueron adaptados para ser aplicados a la empresa. Para la realización del muestreo se seleccionaron varios puntos de toma de muestras y se aplicaron los criterios de clasificación de acuerdo a la LGPGIR [7]: Residuos Sólidos Urbanos (RSU), Residuos de Manejo Especial (RME) y Residuos Peligroso. Los RSU se clasificaron a su vez en orgánicos e inorgánicos (valorizables y no valorizables).

El número de muestras tomadas fue cinco (una muestra por día).

III. ANÁLISIS ESTADISTICO DEL MUESTREO

A fin de determinar que el número realizado de muestras fue representativo se realizó un análisis estadístico, el cual consistió en determinar primeramente la varianza por medio de la expresión:

$$\check{S}^2 = \frac{\sum (Xi - \overline{X})^2}{n} \qquad (1)$$

Siendo Xi el peso de cada residuo por muestra, $\overline{X}$ el peso promedio por residuos de todas las muestras tomadas y n es el número de muestras tomadas. Cabe señalar que el número de muestras tomadas fue 5 (muestra por día, 5 días de muestreo). La muestra fue colectada al final de la jornada de trabajo, a fin de cuantificar la totalidad de residuos generados por día de muestreo.

Una vez obtenida la varianza, se calculó la desviación estándar por medio de la expresión:

$$\check{S} = \sqrt{\frac{\sum (Xi - \overline{X})^2}{n}} \qquad (2)$$

Obtenido el valor de desviación estándar y para una "*t*" de "student" igual 1.2816 con un grado de confiabilidad (ê) de 0.2, se calculan las muestras preliminares por medio de la expresión:

$$Ɒ \text{ Pre} = (t * \check{S}) / (ê * \% \text{ Participación}) \quad (3)$$

Para el cálculo de las muestras reales, se procede a calcular, en forma similar a lo anterior, pero se emplea la "*t*" de "student" correspondiente a la muestra previa obtenida, por medio de la siguiente expresión:

$$Ɒ \text{ Real} = (t * \check{S}) / (ê * \% \text{ Participación}) \quad (4)$$

Una vez terminado este cálculo se aplica la siguiente condición, sí Ɒ Real < Ɒ Pre entonces el muestreo es representativo.

Por último se determinó el coeficiente de variación, por medio de la siguiente expresión:

$$CV=100 * Š / \bar{X} \qquad (5)$$

Es dable señalar, que el coeficiente de variación (CV) es una medida de variabilidad relativa de una serie de datos, y se obtiene dividiendo la desviación estándar "Š" de los datos entre su media "$\bar{X}$". Cuando es preciso comparar las distribuciones de varias series de datos estadísticos es necesario recurrir al coeficiente de dispersión relativa que se define como el cociente que hay entre la dispersión absoluta y el promedio. Como la dispersión también se utiliza para medir la representatividad de la media, el coeficiente de variación también se puede utilizar para comparar la representatividad de dos medias. Por otro lado, como el valor de CV es una cantidad relativa, ayuda a valorar la dispersión/representatividad de la media, en el sentido de establecer si es grande o pequeña. Valores bajos del CV indicarán poca dispersión y mucha representatividad y valores altos indicarán mucha dispersión y poca representatividad. No hay criterios universales para decir que un valor del CV es "bajo" o "alto", aunque en la práctica se suelen considerar bajos los valores inferiores al 40%, moderado con cantidades alrededor del 80% y cuando se aproximan o superan el 120% ya se considera que la dispersión es bastante elevada [8].

La clasificación de los residuos generados de acuerdo a la Ley General para la Prevención Integral de los residuos (LGPGIR), durante la etapa de muestreo se observan en la Figura 1. El peso total de residuos durante el muestreo (n = 5 muestreos, 1 por día) fue de 1,459.28 kg. Para fines prácticos los residuos sólidos urbanos se separaron en residuos inorgánicos valorizables con un 2.63% (38.38 kg) y residuos inorgánicos no valorizables con un 0.47% (6.86 kg). Lo interesante son los residuos de manejo especial cuya participación es del 91.26% (1331.74 kg), a los cuales hay que dirigir la atención. Solo el 5.64% (82.30 kg) de los residuos generados están catalogados como residuos peligrosos. Esta clasificación permitió plantear oportunidades o recomendaciones de minimización y valorización de los residuos.

El peso de residuos por día se calculó dividiendo el peso total para cada tipo de residuos entre 5, resultando en los siguientes valores: residuos inorgánicos valorizables 7.68 kg/día, residuos inorgánicos no valorizables 1.37 kg/día, residuos, residuos de manejo especial 266.35 kg/día, residuos peligrosos 16.46 kg/día.

Para el cálculo anual, se parte de la base de los días trabajados por la empresa a lo largo del año, que son 310 días, pero sabiendo que la producción no es constante, en cuanto a volumen y tipo de mueble, sino más bien depende del mercado mueblero, se consideró una variación del 13 % para obtener la línea base de días de producción en 270, por ende la cantidad y tipo de residuos generados podrá variar según se comporte el mercado mueblero.

Figura 1. Clasificación de los residuos de acuerdo a la LGPGIR



IV. RESULTADOS

A continuación se presentan las oportunidades para la minimización de los residuos generados en la empresa estudio.

A. MINIMIZACIÓN Y VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS

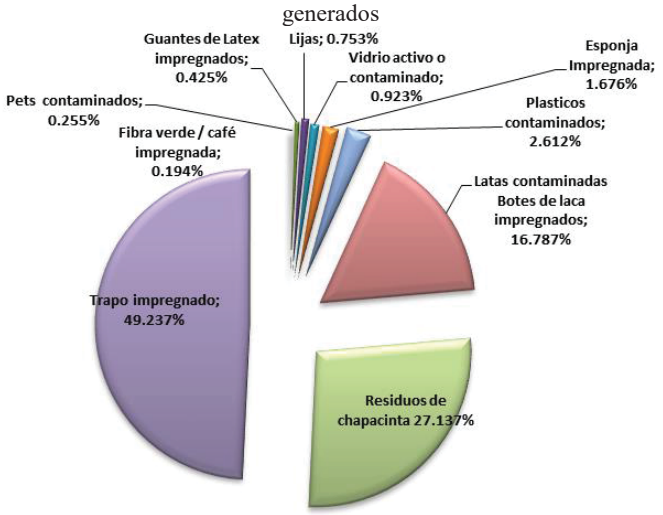
Actualmente los residuos peligrosos son recolectados por una empresa quien los separa y los envía a la capital del estado (Guadalajara).

Los residuos peligrosos, generados al día, de acuerdo al estudio de caracterización realizado ascienden a un total de 16.47 kg, distribuidos como se muestra en la Figura 2, estos son difíciles de reciclar o reusar, pues en su mayoría están constituidos por una gran variedad de contaminantes muy particulares al tipo de industria, de ahí que en la mayoría de los casos se les destina a confinamiento o incineración. Anualmente se estarían generando 4,446.9 kg de residuos peligrosos, lo que estaría ubicando a la empresa como un pequeño generador de residuos peligrosos, por lo que no está obligado a presentar plan de manejo de residuos peligrosos de acuerdo a la LGPGIR.

En lo referente a los residuos sólidos urbanos; los residuos con potencial de valorización y los no valorizables que se generan en una jornada de trabajo, se estima, en base a los datos recolectados, se producen 7.68 y 1.38 kg/día, respectivamente.

La generación residuos sólidos urbanos diaria y anual corresponde a 9.07 y 2,443.5 kg, respectivamente. Lo que ubica a la empresa estudio como un pequeño generador de residuos sólidos urbanos.

Figura 2. Distribución de los residuos peligrosos generados



Los beneficios económicos por la valorización de los residuos inorgánicos dependerán del precio del kilogramo por tipo de residuo. Dentro de los residuos inorgánicos valorizables se encontraron papel, PET, cartón, y vidrio. Para el presente estudio el beneficio económico calculado fue de 2,591.32 pesos anuales (ca. 144 USD), lo cual no es una cantidad considerable, sin embargo puede ser utilizada para actividades culturales y de recreación de los trabajadores, promoviendo de esta manera una correcta segregación de los residuos sólidos urbanos desde el origen.

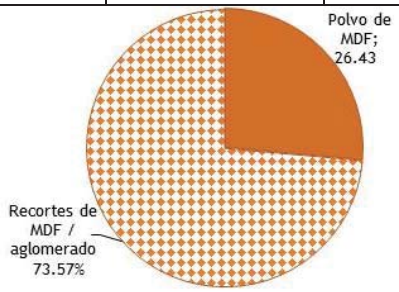
En lo referente a los residuos con clasificación de manejo especial, estos representan casi el 92% de la masa total de residuos generada, conformado por dos tipos básicamente, a saber, recortes de MDF/aglomerado y polvo de MDF. En la Figura 3 se puede apreciar su participación de cada uno y el flujo diario respectivo estimado a partir del muestreo practicado. Se aprecia que las cantidades generadas de cada uno de estos residuos por día y por año, es la generación de recorte casi tres veces más grande que el polvo generado.

De acuerdo a la Figura 3, la generación de residuos de manejo especial es de aproximadamente de 72,000 toneladas anuales, lo que ubica a la empresa como un gran generador de residuos de manejo especial de acuerdo a la LGPGIR [7].

Este tipo de residuos se han considerado de manejo especial, debido a que en la literatura no se tipifica la mezcla urea-formaldehido o melamina-urea formaldehido, que son los medios para aglomerar la fibra de madera, como compuestos peligrosos, además la empresa no cuenta con el estudio CRETIB [7,22] (el acrónimo de clasificación de las características a identificar en los residuos peligrosos y que significa corrosivo, reactivo, explosivo, infeccioso biológico) correspondiente, que lo puedan clasificar. Existe poca información publicada sobre la utilización específica de los residuos generados a partir de tableros de MDF o de aglomerado, empero, se tiene identificado una clasificación para los generadores de este tipo de residuos en tres categorías, de acuerdo a su actividad preponderante, la primera cubre a los fabricantes primarios o de los tableros, la segunda como fabricantes secundarios o de muebles o construcción de objetos y la tercera a los fabricantes de molduras o accesorios [9].

Figura 3. Flujo de residuos de manejo especial y distribución de los mismos

Residuo de manejo especial	Cantidad diaria generada [kg]	Cantidad anual generada [kg]
Polvo de MDF	70.40	19,008.00
Recortes de MDF / aglomerado	196.00	52,920.00
Total	266.40	71,928.00



Los residuos derivados de los recortes, denominados por la empresa como “leña” al igual que los residuos de polvo de MDF, denominados por la empresa como “aserrín”, son empleados por terceros como combustibles, para la fabricación de tabique rojo recocido en forma tradicional en la región.

Las investigaciones más comunes se han dirigido a incendios en almacenes de productos químicos peligrosos no así, sobre las emisiones incontroladas en las fábricas de muebles. El nivel de emisiones [10] de interés para el MDF se muestra en la Tabla 1.

Una de las posibles aplicaciones para los recortes de MDF es mezclarlos con otro tipo de materiales para formar combustibles sólidos, el MDF mezclado mejora la eficiencia de la combustión con una emisión de contaminantes notablemente menor [11,12] y para el polvo de MDF en especial, en la obtención de carbón activado, el cual dependiendo de las características inherentes, presenta un amplio espectro de aplicaciones. Punto interesante, si consideramos que en el municipio de Ocotlán existen numerosas fábricas similares a esta y por ende la generación de este tipo de residuo puede ser considerable y a la vez atractivo para desarrollar un proceso específico para la obtención de carbón activado [2,13,14].

Tabla 1. Resultados de la concentración individual de HAP (a) y BPC (b) (Aroclor 1242) en las muestras de emisión procedentes de la combustión de muestras individuales de MDF

Compuesto	Concentración (µg/ kg de MDF)	Compuesto	concentración ((µg /kg de MDF)
Naftalina	49,909	Criseno	287
Acenaftileno	2,026	Benzo [b] fluoranteno	696
Acenafteno	197	Benzo [k] fluoranteno	917
Fluoreno	640	Benzo (a) pireno	n.d.
Fenantreno	1,519	Indeo (123cd) pireno	81
Antraceno	499	Dibenzo (ah) antraceno	n.d.
Fluoranteno	1,008	Benzo (ghi) perileno	143
Pireno	439	(a) Hidrocarburos aromáticos policíclicos (Total)	58,900
Benzo [a] antraceno	484	(b) Bifenilos policlorados (Arochlor 1242)	40

B. RECOLECCIÓN INTERNA Y ALMACENAMIENTO TEMPORAL

La empresa cuenta con dos contenedores para el recorte de panel, ubicados estratégicamente con su proceso, solo requiere que sean rotulados. Para el polvo de MDF, la empresa cuenta con colectores, mismos que son vaciados cuando el recolector pasa. En las áreas de corte se cuenta con tambores de 200 litros, mismos que requieren etiquetarlos y ajustar la cromática a la normatividad. El resto de los residuos que se generan, se presentan en cantidades pequeñas, y solo requieren destinar un recipiente para cada tipo de acuerdo a la normatividad.

Para la realización de la recolección interna y su almacenamiento temporal, se toma como referencia la Norma Ambiental Estatal NAE-SEMADES-007/2008 [15], que establece los criterios y especificaciones técnicas bajo las cuales se deberá realizar la separación, clasificación, recolección selectiva y valorización de los residuos en el Estado de Jalisco para cada tipo de residuo generado. Se establece la clasificación general de residuos sólidos según su aprovechamiento o disposición final, definiendo cinco categorías principales: a.-residuos orgánicos, b.-inorgánicos reciclables o valorizables, c.-sanitarios, d.-inorgánicos de difícil reciclaje y e.- sólidos peligrosos o de manejo especial.

V. ANÁLISIS Y DISCUCIÓN

A. PARA EL PLAN DE MANEJO DE RESIDUOS

El estado de Jalisco, es considerado como el primer estado de la República Mexicana en aprobar una Ley Integral de Gestión de Residuos, en la que se obliga a ciudadanos y autoridades a separar la basura, este esfuerzo conjunto, debería llevar a la sociedad a un nivel de vida más sustentable. Lamentablemente el enlace de dichas acciones no ha sido posible debido a que la separación de la basura por ambas partes es casi nula en el estado. Por otro lado, la Secretaria del Medio Ambiente y Desarrollo Territorial solo controla el manejo de residuos peligrosos en las empresas grandes [16] sin tomar en cuenta a las medianas y pequeñas empresas.

El Diagnóstico Básico para la Gestión Integral de los Residuos 2012 presenta la información disponible sobre las acciones que en materia de gestión integral de los residuos se han realizado en el país en este periodo, la cual ubica al estado de Jalisco en segundo lugar con una recolección selectiva del 40 %, es el tercer generador de RSU por entidad federativa, también en tercer lugar con 0.74% de reciclamiento proveniente de los centros de acopio de manejo municipal por estado, el lugar 15 para la cobertura de recolección, y ocupa el número 15 en lo referente al tipo de disposición, ya que el 80 % se destina al relleno sanitario controlado, 15 % en tiraderos a cielo abierto y 5 % a disposición desconocida, el lugar 20 en cuanto a la distribución de los apoyos técnicos y financieros por entidad federativa, 2009-2012. En materia de residuos peligrosos no se menciona a la industria mueblera tan solo se dice que en el periodo 2004 – 2011 existían dos empresas para manejarlos con una capacidad instalada de 25,019 ton. Una empresa para incinerarlos con capacidad instalada de 3,679 ton . Finalmente en la clasificación de municipios por entidad federativa, que cuentan con normatividad relacionada con RSU no figura el municipio de Ocotlán [5].

B. DE LA REPRESENTATIVIDAD DEL MUESTREO

De acuerdo al valor del coeficiente de variación se tiene que para una baja dispersión, bajo valor del coeficiente de variación, los valores de la caracterización de los residuos tienen mucha representatividad. Lo anterior aplica para los residuos de Polvo de MDF, recorte de aglomerado y papel, los cuales son 11.99, 22.03 y 30.86 respectivamente. De acuerdo al estudio realizado se encontró que los residuos que representan el mayor porcentaje en peso son el polvo de MDF y el recorte de aglomerado con un 91.26% del total generado, correspondiendo a 72 toneladas anuales, en promedio. Considerando que una de las principales actividades económicas en el municipio de Ocotlán es la industria mueblera, de fabricantes secundarios o de muebles y gabinetes asociadas a la AFAMO (Asociación de Fabricantes de Muebles de Ocotlán) con 250 empresas instaladas, se podría inferir que la cantidad de este tipo de residuos en el municipio es muy grande y podría ascender a varios cientos de toneladas anuales (ac. 18,000 ton). Por lo que el problema se vuelve mayúsculo y por ende, la necesidad de implementar acciones en materia ambiental que conlleven a la gestión adecuada de estos residuos es prioritaria. El uso de estos residuos podría ser atractivo para desarrollar una tecnología específica de aprovechamiento, por ejemplo la fabricación de carbón activado [2,13,14], como un nuevo material para ser aplicado en celdas de combustible de electrolito sólido [10]. Por otro lado, los residuos de chapacinta, plásticos contaminados y material de demolición presentaron un comportamiento atípico, para el caso concreto de materiales de demolición, la empresa no presentaba ningún trabajo de obra civil al momento de realizar el estudio de cuantificación, y se pudo

determinar que el origen de estos se debía al desprendimiento de piezas sueltas en los sanitarios del personal. Estos residuos con alta dispersión, en conjunto representan menos del 5% del total generado. Actualmente, la empresa se encuentra en un proceso de innovación tecnológica y en la medida que se concreten dichas innovaciones algunos de los residuos peligrosos comprendidos en este grupo de residuos con alta dispersión tenderán a desaparecer, tal es el caso de la fibra impregnada y la lija.

C. DE LA CUANTIFICACIÓN DEL MUESTREO

En virtud de que la empresa no cuenta con ningún tipo de registro, se pude hacer una proyección, en función del presente plan, para la cantidad de residuos de manejo especial generados en un año de trabajo, esta equivaldría a 72 ton de residuos generados. Esta cantidad ubica a la empresa en la categoría de gran generador de residuos de manejo especial según la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, donde inevitablemente tendrá que gestionar sus residuos apegados a la normatividad vigente, cumpliendo con la separación primaria y la secundaria con sus respectivos registros de manejo para residuos peligrosos.

D. DE LOS BENEFICIOS ECONÓMICOS Y AMBIENTALES

La Tabla 2 muestra el Flujo de residuos generados por jornada categorizados en una separación secundaria, donde se obtuvo que las cantidades de residuos inorgánicos valorizables registradas no reflejan una atracción económica a la empresa Tabla 3, sin embargo pueden servir para formar un fondo y emplearlo en las actividades sociales que otorgue la empresa a los trabajadores.

Es dable mencionar, que en la información encontrada sobre el reciclado o reúso de residuos de MDF en la literatura no es relevante en cualquiera de sus formas para el grupo de industria secundarias o fabricantes de muebles y gabinetes. El único proceso encontrado donde se reutiliza residuos de MDF es en la fabricación de carbón activado [2]. Hoy día, los residuos de MDF son enviados a las ladrilleras para ser usados como combustible provocando contaminación al ambiente debido a la formación de gases tóxicos como los que se muestran en la Tabla 4, no obstante, la quema en ladrilleras, se puede tipificar, como una combustión no controlada y se desconoce el nivel de irradiación que se presenta por lo que hace suponer, que los valores correspondiente al nivel de irradiación de 25 kW-m^{-2}, serían los más aproximados [12]. Caso contrario para los fabricantes primarios, quienes los destinan al reciclado en su mismo proceso y en sus propias plantas.

Tabla 2. Flujo de residuos generados por jornada

Residuos no valorizables	Cantidad diaria generada en kg	Cantidad anual generada en kg
Inorgánicos no valorizables.	0.246	66.42
Orgánicos	0.842	227.34
Sanitarios	0.29	78.30
Residuos valorizables		
Papel	0.083	22.41
Pet de bebidas	0.424	114.48
Cartón	2.092	564.84
Tubos de cartón	1.382	373.14
Vidrio envase	1.95	526.50
Plásticos	1.7442	470.93

Tabla 3. Beneficios económicos de los residuos valorizables

Residuos valorizables	Costo promedio en pesos/kg [17]	Beneficio económico [$/día]	Beneficio económico [$/año]
Papel	2.50	0.21	56.02
Pet de bebidas	3.00	1.27	343.44
Cartón	2.00	4.18	1,129.68
Vidrio envase	0.6	1.17	315.90
Tubos de cartón	2.0	2.76	746.28
TOTAL		9.59	2,591.32

En forma limitada se menciona algo sobre la sustitución de materiales por ejemplo, compuestos renovables a base de lignina, extracto de cáscara de castaña, tanino natural y aceite de ricino que han sido aplicados con éxito en los últimos años para producir una amplia gama de paneles de madera. Sin embargo, estos estudios no verificaron los impactos globales de tales resinas alternativas desde la perspectiva del ciclo de vida. Se han analizaron los impactos ambientales con la introducción de un sistema a base de lacasa[18] en la producción de tableros duros sustituyendo la resina de fenol-formaldehído por un adhesivo de dos componentes con un material fenólico a base de madera y una lignina activada por lacasa. Los resultados mostraron que el sistema de lacasa tuvo efectos relativamente pequeños en las categorías de acidificación (AC) y enriquecimiento de nutrientes (NE).

Tabla 4. Productos de la combustión controlada del MDF

Nivel de irradiación	25 kW.m^{-2}	50 kW.m^{-2}	Nivel de irradiación	25 kW.m^{-2}	50 kW.m^{-2}
[a] CO / CO_2	0.021	0.009	Carbonilos totales (mg-g^{-1})	0.73±0.03	0.278
CO (kg-kg^{-1})	0.014 ±0.002	0.004 ±0.001	Benceno (mg-g^{-1})	0.201	0.034
CO_2(kg-kg^{-1})	0.89±0.04	0.94±0.06	Tolueno (mg-g^{-1})	0.132	0.049
Partículas$_{2.5}$ (g-kg^{-1})	3.99±0.94	4.91±0.25	Xileno (mg-g^{-1})	0.054	0.018
Carbono Orgánico (g C-kg^{-1})	1.38±0.16	0.34±0.01	Indeno (mg-g^{-1})	0.12	N.D.
Carbono Elemental (g C-kg^{-1})	2.57±0.38	3.55±0.47	Naftalina (mg-g^{-1})	0.039	0.012
[b] Hidrocarburos aromáticos policíclicos (g-kg^{-1})	N.D.	0.008±0.0008	Ácido Benzoico (mg-g^{-1})	0.239	0.124
Formaldehído (mg-g^{-1})	0.24±0.02	0.154	Furfurol (mg-g^{-1})	0.381	0.01
Acetaldehído (mg-g^{-1})	0.18±0.01	0.066	Benzonitrilo (mg-g^{-1})	0.014	0.006
Acroleína (mg-g^{-1})	0.025±0.004	0.002	Pirrol (mg-g^{-1})	0.141	N.D.
Benzaldehído (mg-g^{-1})	0.003±0.0002	<0.001	1-Metil-1-H-Pirrol (mg-g^{-1})	0.307	N.D.
Metil-glioxal (mg-g^{-1})	0.102±0.017	0.01	Fenol (mg-g^{-1})	0.016	0.006

Por otro lado, en un estudio de análisis de ciclo de vida practicado para un ropero típico, similar al que la empresa en comento fabrica, revela que los impactos ambientales más significativos se producen en las etapas de suministro de materias primas y distribución del ropero. Las categorías de impacto más relevantes fueron la toxicidad humana, el calentamiento global y la acidificación, que sumaron el 68% de los impactos globales del ciclo de vida. A partir de estos resultados y de una revisión bibliográfica de los estudios de valoración del ciclo de vida de los productos de mobiliario, se presentaron dos estrategias sustentables: optimizar el sistema de transporte y el uso de materias primas alternativas en la fabricación de tableros de partículas de densidad media. El consumo de resina de Urea-Formaldehido durante la producción de MDF se destacó como un rubro importante, responsable de los impactos en casi todas las categorías de impacto evaluadas, principalmente para el calentamiento global (GW), Oxidación fotoquímica (PO), Ecotoxicidad (EC), Toxicidad humana (HT) y Enriquecimiento de nutrientes (NE) [19].

E. DE LA RECOLECCIÓN Y DEL ALMACENAMIENTO TEMPORAL

La empresa no ha tomado en cuenta en sus planes de crecimiento, el destinar un pequeño espacio para construir un almacén temporal de residuos, ya que la practica actual, es que el recolector visita a la empresa hasta dos veces por semana, aunado a la poca cantidad generada en una semana. El prestador de este servicio, no cuenta con la documentación requerida que lo acredite como recolector registrado ante la SEMARNAT, esta práctica, por ende, está al margen de la ley, por lo tanto será necesario buscar un recolector registrado o bien, el prestador del servicio actual, se tendrá que registrar ante la autoridad y entregar una copia de los documentos oficiales que lo acreditan y autorizan al manejo y trasporte de residuos industriales, tanto de manejo especial como de peligrosos.

Si la recolección dentro del marco de la ley pudiera practicarse de igual manera a la situación actual, entonces, se tendrá que contar con un almacén temporal de acuerdo a lo indicado en la Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, en la que señala, que los residuos podrán almacenarse temporalmente hasta 6 meses, al quedar tipificado como un gran generador de residuos de manejo especial.

Por otro lado, el volumen grande de polvo se almacena directamente en depósitos a ex profeso integrados en los sistemas colectores de polvo acoplados a las sierras y de aquí, se trasvasan en tambores de 200 litros únicamente para cargar al camión recolector por lo que por el momento, no requiere de un deposito especial (Articulo 38 del Reglamento LGPGIR [20]).

En el sitio de generación de los residuos, se pueden emplear recipientes de 20 L, etiquetados, según lo recomendado por la NOM-018-STPS-2000 [21] (Sistema para la Identificación y Comunicación de Peligros y Riesgos por Sustancias Químicas Peligrosas en los Centros de Trabajo), los cuales tendrían que ser recogidos por un encargado y llevarlos al almacén temporal, cuando alcancen el 80% de su capacidad. La capacidad de almacenaje deberá cubrir como mínimo, 40 ton, que es la generación de residuos esperada en 6 meses, de acuerdo al presente plan de manejo.

VI. CONCLUSIONES

La caracterización del flujo de los residuos de la empresa arrojó los siguientes datos: los residuos sólidos urbanos (RSU) corresponden al 3.10% (2.5 ton/año), de los cuales los residuos inorgánicos valorizables corresponden a 2.63% (2.1 ton/año), los residuos peligros corresponden al 5.64 % (4.4 ton/año) y los residuos de manejo especial corresponde al 91.26 % (72 ton/año). Con base a lo anterior se pudo clasificar a la empresa como gran generador de residuos de manejo especial, ya que genera al año 72 ton. Los residuos de manejo especial mayoritarios son el recorte de MDF 66.32% y el polvo de MDF 23.82%, del total generado. Si se considerarán todas las empresas que se agrupan en la AFAMO la generación de este tipo de residuos (MDF) sería aproximadamente de 18,000 ton/año, lo que se traduce en un aspecto ambiental importante. Los recortes de MDF y el polvo de MDF pueden ser utilizados en un proceso secundario para la producción de carbón activado a fin de evitar ser

enviado a incineración para generación de energía calorífica en ladrilleras, lo que actualmente provoca una alta contaminación ambiental. Los beneficios económicos por la venta de los residuos sólidos urbanos son despreciables, sin embargo, pueden ser destinados a actividades de integración laboral, favoreciendo una gestión adecuada de los mismos con la participación del personal en la separación de origen. Los residuos peligrosos tenderán a minimizarse conforme se vaya completando la renovación tecnológica aunada a buenas prácticas de trabajo, por lo que los costos propuestos de disposición correcta que son de 1,260,000 pesos anuales (ca. 70,000 USD), se verían drásticamente disminuidos.

El presente plan de manejo de residuos, abre la posibilidad de crear un sistema de gestión ambiental en la empresa que conlleve a identificar oportunidades de valorización y minimización de sus residuos industriales desde la fuente, siendo estas, además de abrir oportunidades para cuantificar en forma integral, la generación de polvo de MDF en toda la zona mueblera del municipio de Ocotlán, afín de desarrollar una tecnología que lleve a su reciclaje en productos que brinden un valor agregado a los residuos generados.

REFERENCIAS

[1] L. Guzmán Mares, R. López García. El diseño para el medio ambiente (DFE) en la industria de la madera y mueble del estado de jalisco, México.

[2] Sneh L. Jain, J. Barry Lakeman, Kevin D. Pointon, R. Marshall and John T. S. Irvine. Electrochemical performance of a hybrid direct carbon fuel cell powered by pyrolysed mdf. Energy Environmental Science 2(2009) 687-693.

[3] Anamai T. Tanongsak Y. Wiwat E. Respiratory symptoms due to occupational exposure to formaldehyde and mdf dust in a mdf furniture factory in easter Thailand. Advances in Preventive Medicine Volume 2016 (2016), Article ID 3705824, 11 pages http://dx.doi.org/10.1155/2016/3705824.

[4] Diogo Aparecido Lopes Silva, Francisco Antonio Rocco Lahr, Luciano Donizeti Varanda, André Luis Christoforo, Aldo Roberto Ometto. Environmental performance assessment of the melamine-urea formaldehyde (muf) resin manufacture: a case study in Brazil. Journal of Cleaner Production 96(2015) 299-307.

[5] Diagnostico básico para la gestión integral de los residuos 2012 INECC SEMARNAT.

[6] Norma Mexicana NMX-AA-61-1985. Proteccion al ambiente-contaminacion del suelo-residuos solidos municipales-determinacion de la generacion. Modificada de Norma Oficial Mexicana a Norma Mexicana, de acuerdo al Decreto publicado en el Diario Oficial de la Federación de fecha 6 de Noviembre de 1992.

[7] Ley General para la Preveción y Gestión de los Residuos, LGPGIR,

[8] A. Colubi, A. Lubiano, P. Terán. Estadística Administrativa, GAP-Oviedo.

[9] David C. Smith. The generation and utilization of residuals from composite panels products. Forest Product Journal Vol.54 No. 2, 2004.

[10] Atul Bhargava, Bogdan Z. Dlugogorski, Eric M. Kennedy. Emission of polyaromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans from fires of wood chips. Fire Safety Journal 37 (2002) 659–672.

[11] G. Skodras, P. Grammelis, P. Samaras, P. Vourliotis, E. Kakaras, G.P. Sakallaoropoulos. Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boile. Fuel 81(2002) 547-554.

[12] Fabienne Reisen, Mahendra Bhujel, Justin Leonard. Particle and volatile organic emissions from the combustion of a range of building and furnishing materials using a cone calorimeter. Fire Safety Journal 69(2014)76–88.

[13] J.A.F.L. Gomes, B.A. Azaruja, P.A.M. Mourão. From mdf and pb wastes to adsorbents for the removal of pollutants. Applied Surface Science 3820(2016) 119-126.

[14] Q. Gan , S.J. Allen, R. Matthews. Activation of waste mdf sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics. Waste Management 24 (2004) 841–848.

[15] Norma Ambiental Estatal NAE-SEMADES-007/2008, Guadalajara Jalisco, jueves 16 de octubre. Tomo CCCLXI. http://info.jalisco.gob.mx/sites/default/files/leyes/nae_residuos.pdf

[16] Capital Jalisco. Publicación semanal. Lunes 05 de Octubre del 2015, año 0, Época 1, Número 100.

[17] Los diez productos para reciclar mejor pagados, informador.mx, Guadalajara, Jalisco Martes, 14 de Marzo 2017.

[18] Adinarayana Kunamneni, Francisco J. Plou, Antonio Ballesteros and Miguel Alcalde. Laccases and their applications: a patent review. Recent Patents on Biotechnology 2008, 2, 10-24.

[19] D.R. Iritani, D.A.L. Silva, Y.M.B. Saavedra , P.F.F. Grael, A.R. Ometto. Sustainable strategies analysis through life cycle assessment: a case study in a furniture industry. J. of Cleaner Production 96(2015) 308-318.

[20] Reglamento de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos. Nuevo Reglamento publicado en el Diario Oficial de la Federación el 30 de noviembre de 2006, Última reforma publicada DOF 31-10-2014.

[21] Nota de vigencia: Las reformas, adiciones y derogaciones publicadas en el DOF 31-10-2014, entrarán en vigor el 2 de marzo de 2015.

[22] Norma Oficial Mexicana NOM-018-STPS-2000, Sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en el centro de trabajo, 10 de marzo de 2000, fue publicado en el Diario Oficial de la Federación el Proyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-114-STPS-1994, Sistema para la identificación y comunicación de riesgos por sustancias químicas en los centros de trabajo, para quedar como NOM-018-STPS-2000.

[23] Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Norma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 2006.

[24] Ley de Gestión Integral de los Residuos del Estado de Jalisco, Gobierno de Jalisco. Poder Ejecutivo. Secretaría General de Gobierno. Estados Unidos Mexicanos. NÚMERO 21798/LVII/07. CONGRESO DEL ESTADO.

Requerimientos energéticos mínimos para obtener gluconato de Zinc mediante secado por aspersión

Arturo Pallares G., Uriel Velasquez R., Jose Luis Contreras L., Leticia Nuño
CBI, Departamento de energía
Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco
CDMX, México
rotuar20@hotmail.com; jlcl@correo.azc.uam.mx

Beatriz Zeifert, Tamara Vázquez
ESIQIE, Unidad Profesional Adolfo López Mateos (UPALM) en Zacatenco
Instituto Politécnico Nacional
CDMX, México

***Resumen*—** Debido a la necesidad de producir gluconatos metálicos cristalinos en polvo, en particular, el gluconato de zinc utilizado como aditivo en la industria de alimentos tanto de los humanos y los animales. En este trabajo se determinaron las condiciones térmicas óptimas del secado por aspersión para obtener el gluconato de zinc, proponiendo una nueva forma de producirlo, en comparación de su elaboración industrial tradicional. Se estudió la operación de un secador por aspersión al alimentar soluciones modelo de gluconato de zinc en agua de 30, 40 y 50% en peso, para atomizarlas con dos tipos de dispositivos de atomización: un atomizador de disco rotatorio y una boquilla de dos fluidos. Con la finalidad de comparar las características físicas del producto final elaborado por la industria y los polvos obtenidos en el secador por aspersión, tales como el tamaño y la morfología de los cristales del producto se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM). La longitud de los tamaños de los cristales elaborados industrialmente, oscilaron entre 0.3–20 µm de largo y más de 3 µm a lo ancho, observando dos tipos de morfologías: placas lisas en multicapas laminares y aglomerados ovaloides. Por otra parte, se realizó el balance de energía del secador y se analizaron los problemas de la deposición de material en la cámara de secado y la degradación térmica del producto.

Keywords—spray drying; boquilla neumática; gluconato de zinc; polvo.

I. INTRODUCCIÓN

El zinc ha sido reconocido como un nutriente esencial para los animales y la nutrición humana. Por lo que la deficiencia de zinc puede ser la causa de ciertas enfermedades y se ha asociado con diversas condiciones adversas, algunos ejemplos son el deterioro de la función inmunológica, la cicatrización de las heridas, crecimiento retardado, inadecuado desarrollo sexual, cambios en la piel y la susceptibilidad de infecciones [1–3]. En respuesta a esta observación, se han introducido al mercado diversos suplementos con contenido de zinc y la adición de compuestos de zinc a los alimentos, para enfrentar la deficiencia de ingesta de zinc en el organismo.

El gluconato de zinc se elabora a partir de la reacción de óxido de zinc y la glucono-δ-lactona por un proceso de fabricación industrial. Este va dirigido al uso humano y animal mediante su adición en la industria de los alimentos. Anteriormente el gluconato de zinc se utilizaba para tratar el resfriado común, pero mediante estudios clínicos se ha demostrado que los aerosoles nasales que contenían gluconato de zinc para tratar los resfriados comunes, repercuten en la pérdida del olfato de las personas que lo utilizaban de manera frecuente [4].

Por otro lado, el proceso de secado por aspersión consiste en la transformación de una alimentación en estado líquida, en suspensión, emulsión, forma de pasta o forma fundida, en una aspersión de finas gotas, las cuales inmediatamente entra en contacto directo con una corriente de gas caliente (regularmente aire), que simultáneamente puede evaporar el líquido de las gotas, permitiendo generar partículas sólidas secas con una cierta forma particulada. Entre las aplicaciones industriales del secado por aspersión incluye varios productos de la industria química, cerámica, alimentos, bioquímicos, agro–químicos y farmacéutica. El secado por aspersión consisten en tres procesos unitarios fundamentales siguientes: (*i*) La atomización del líquido de alimentación, (*ii*) contacto entre la aspersión y el gas caliente y (*iii*) la separación de las partículas [5].

El tipo de dispositivo de atomización es responsable de la transformación de la alimentación desde un estado fluido a una fina aspersión de micro–gotas. Los tipos de atomizadores de uso general comúnmente utilizados son las boquillas de presión de un solo fluido, las boquillas neumáticas de dos fluidos y el atomizador de disco rotatorio.

Los sistemas de contacto entre la aspersión y el aire caliente en los secadores por aspersión pueden ser clasificados en diferentes tipos, en base a diferentes criterios, tales como secadores de flujo paralelo, de flujo en contracorriente y de flujo mixto, en base a la dirección tanto del flujo de aire y la aspersión de gotas; como secadores de ciclo abierto, cerrado y semi–cerrado, en función de si el medio de secado es reutilizado; como secadores de una–etapa y dos–etapas, dependiendo del número de pasos antes que el producto seco sea separado; y como secadores de forma–corta y forma–alta [5–7].

En la separación del producto final proveniente de la cámara de secado se emplean dos sistemas: la separación

primaria y secundaria. En la separación primaria, el polvo seco se recoge en la base de la cámara de aspersión [5–7], mientras que la separación secundaria, se utiliza un transportador de tornillo o un sistema neumático. El sistema neumático arrastra la corriente de aire cargada con el polvo restante que es descargado a los equipos de separación gas–sólidos. Los equipos de separación y de capturar de las partículas sólidas empleados en los secadores por aspersión, incluyen los separadores tipo ciclón, filtros de bolsa, precipitadores electrostáticos y lavadores húmedos, dependiendo del tamaño de las partículas transportadas por el aire gastado y las especificaciones del producto final.

El secado por aspersión destaca de otros procesos, por su capacidad para manejar la materia prima de diversa naturaleza, producir polvos con partículas de tamaño específico, alta productividad y aplicaciones versátiles [8], por esto, este proceso se continúa usando en la aplicación de nuevos productos y aplicaciones específicas.

La empresa "Síntesis y Aplicaciones Industriales, S.A. de C.V." produce el gluconato de zinc en cinco etapas: (1) Reacción, (2) Cristalización, (3) Trituración, (4) Secado en secador de bandejas, (5) Molienda en molino de martillos. Por lo anterior, este trabajo tiene por objetivo utilizar el proceso de secado por aspersión para obtener polvos de gluconato de zinc, sustituyendo las últimas tres etapas del proceso de fabricación, utilizando un solo equipo y un solo paso de secado, asegurando que el producto final tenga las características afines al producto comercial de la empresa; lo que conllevaría a un ahorro económico y en tiempo de fabricación.

II. METODOLOGÍA

A. Reacción para producir el gluconato de zinc y la preparación de las soluciones modelo.

La empresa de "Síntesis y Aplicaciones Industriales, S.A. de C.V." sigue el siguiente procedimiento de fabricación del gluconato de zinc: En un reactor de tanque agitado, se alimentó la cantidad de 80 L de agua y se calentó hasta la temperatura de 60°C. Posteriormente, se agregó y disolvió 150 kg glucona-delta-lactona en el reactor, y nuevamente se elevó la temperatura de la solución hasta 70 °C. En seguida, se añadió al reactor una lechada que había sido preparada anteriormente en un recipiente, donde se mezcló 13 L de agua y 37.3 kg de ZnO, agregando 1 kg de lechada cada 3 minutos a la solución contenida en el reactor, manteniendo la solución en agitación constante hasta terminar de vaciar toda la lechada y alcanzar hasta un pH=5 en la solución. Después de esto, la evaporación continuó a 70 °C por 20 min, permitiendo que los cristales crezcan. Adicionalmente se dejó crecer los cristales por 12 horas. Finalmente, los sólidos apelmazados de gluconato de zinc se sacaron del reactor para triturarse y pasar estos gránulos a un secador de bandejas, para eliminar el mayor contenido de humedad en el gluconato de zinc, y por último, se llevó a cabo la molienda en un molino de martillos.

Para realizar las pruebas experimentales del secado por aspersión del gluconato, se prepararon diferentes soluciones modelo con el gluconato elaborado por la empresa, cuyas concentraciones variaron de 30, 40, 50% en peso en agua.

A.1. Determinación de la viscosidad de las soluciones modelo de gluconato de zinc.

Las viscosidades de las soluciones se determinaron mediante el viscosímetro de caída de esfera. Este aparato está compuesto por un tubo de vidrio marcado con dos señales anulares en sus extremos, y este a su vez está inserto en otro tubo mucho más ancho, el cual aloja agua para mantener una temperatura constante de la solución. Las determinaciones se basan en el tiempo que tarda la esfera sólida en recorrer la distancia entre las dos marcas de referencia dentro de un tubo con muestra. El cálculo de la viscosidad se determina como viscosidad dinámica (Pa·s) por la ecuación:

$$\mu = (2(\rho_e - \rho_s)\, t \cdot g \cdot r_e^2)/(9 \cdot d) \quad (1)$$

donde t es el tiempo de caída de la esfera (s), d es la distancia de caída de la esfera entre las dos señales anulares del tubo (m), g es la constante de la gravedad (9.81 m/s^2), r_e es el radio de la esfera (m), ρ_e es la densidad de la esfera (kg/m^3), ρ_s es la densidad de la solución (kg/m^3).

B. Descripción tanto del equipo y los atomizadores empleados: atomizador de disco rotatorio y boquilla de dos fluidos.

El trabajo experimental se llevó a cabo en el secador por aspersión de flujo paralelo y ciclo abierto, de la Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco (Figura 1). Este tiene incorporado un sistema de calentamiento directo de aire (un quemador de gas L.P), y el flujo de aire caliente ingresa a la cámara de secado por medio de un distribuidor de aire, el cual genera principalmente un patrón de flujo de forma rotacional. Este secador puede operar con un atomizador de disco rotatorio o una boquilla de dos fluidos. El secador emplea un sistema de transporte neumático (un extractor), el cual hace que el aire caliente entre en la cámara de secado y pase al conducto de salida. En el conducto de salida sale la corriente de aire agotado cargada con las partículas generadas hasta los dispositivos de separación, un separador de ciclón para las partículas más densas, y en el caso de las partículas menos densas que no puede capturar el ciclón, se recolectan en un filtro de bolsa de algodón. En cuanto a la instrumentación del secador, consta de indicadores de temperatura a lo largo del equipo, indicadores de presión para la boquilla de dos fluidos, el atomizador de disco rotatorio y la bomba, medidores de flujo; un panel de control para las lectura de las temperaturas y los botones de encendido/apagado para el quemador de gas y el extractor de aire. Algunos importantes parámetros de operación y dimensiones del secador por aspersión se enlistan en la Tabla 1.

La aspersión del líquido de alimentación dentro de la cámara de secado se produjo por dos tipos de atomizadores: un atomizador de disco rotatorio y una boquilla de dos fluidos. En el caso del atomizador de disco rotatorio (Figura 2), la alta velocidad de rotación del disco es originada por una turbina neumática que se acciona por medio de aire comprimido, y la presión de aire en la turbina se regula por medio de una válvula manual, que a su vez también regula la velocidad de rotación

del disco. El disco empleado en el atomizador rotatorio tiene un diámetro de 5 cm y 30 orificios de forma ovalada en el borde del disco. El tamaño de los orificios es 1.4 mm de ancho por 2.5 mm de alto; mientras que la boquilla de dos fluidos (Figura 3) opera con la inyección de aire comprimido para atomizar el líquido de alimentación. El aire comprimido crea un campo de corte que desintegra el líquido en el impacto con aire a alta velocidad fuera del cuerpo de la boquilla y producir un amplio rango de tamaños de gotas. El ángulo de aspersión de gotas varía de 13 a 20° y depende sobre la presión de aire. El orificio de salida del líquido de alimentación de la boquilla es de 0.4 mm.

C. Procedimiento del secado por aspersión de las soluciones modelo de gluconato de zinc.

El sistema de alimentación comprende de dos tanques agitados (Figura 4) con chaqueta de calentamiento, los cuales están conectados por una tubería calentada (70°C) por resistencias eléctricas (para mantener el gluconato de zinc en estado líquido y evitar su solidificación) hasta el dispositivo de atomización en el techo de la cámara de secado. En cada uno de los reactores se vertió la misma cantidad de la solución de concentración conocida, manteniendo una temperatura en las chaquetas de calentamiento de 70°C, para posteriormente introducir la alimentación al atomizador por caída de gravedad, regulando manualmente el flujo con una válvula.

En el caso de la preparación de operación del secador por aspersión para cada prueba experimental, se siguieron los siguientes pasos: (*i*) se realizó el acondicionamiento y la limpieza del secador. En este paso se coloca el atomizador seleccionado, ya sea la boquilla de aspersión de dos fluidos o el atomizador de disco rotatorio; (*ii*) se establece el flujo de alimentación en la bomba (de acuerdo a la máxima capacidad de evaporación del secador), la presión de aire en la boquilla o la presión de aire en la turbina del atomizador de disco rotatorio, se enciende el extractor de aire y el quemador de gas; (*iii*) cuando las temperaturas a lo largo del secador son casi estables, se alimenta agua al secador a las condiciones antes establecidas, y en seguida se inicia la alimentación con una solución de gluconato de zinc preparada anteriormente hacia el secador. Al terminar de alimentar la solución, el secador y los equipos auxiliares son apagados para su posterior limpieza. (*iv*) después de esto, los polvos obtenidos del secador son recolectados en el separador ciclón y el filtro bolsa. (*v*) por último a los polvos colectados se les determinan ciertas propiedades físicas.

D. Medición de la humedad relativa del aire de secado.

Para esta medición se utilizó el psicrómetro de Assmann. Este dispone de un ventilador accionado por un pequeño motor eléctrico en la parte superior, que genera un flujo constante y uniforme de aire alrededor del termómetro seco y termómetro húmedo. La humedad relativa del aire se midió a partir de la diferencia de la temperatura de bulbo seco y la de bulbo húmedo, y con estos dos datos se determina el contenido de humedad en el aire mediante la tabla psicométrica a una presión de 77100 kPa (presión atmosférica aproximada en la CDMX).

E. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y EDS.

La caracterización de los polvos de gluconato de zinc por MEB, se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, de alta resolución, modelo JFM-6701-F, marca Jeol, empleándose electrones secundarios. Los análisis químicos cualitativos y cuantitativos, así como sus imágenes correspondientes se obtuvieron acoplando una sonda al MEB con el sistema EDS (Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X). La finalidad de la técnica MEB es básicamente proveer de información morfológica de la superficie de una muestra y la información aportada por EDS, permite un análisis elemental de la zona superficial analizada por MEB, conociendo cualitativa y cuantitativamente la presencia de algún elemento presente en la muestra.

Figura 1. Secador por aspersión de la UAM–Azcapotzalco.



Tabla 1. Generalidades del equipo de secador por aspersión utilizado.

Variables de operación, unidades	Magnitud
Presión de gas LP del quemador, mbar	15
Carga calorífica del quemador, kW	45
Flujo de extracción del extractor, L/s	27
Humedad del aire caliente, $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$	0.02
Flujo de alimentación de la bomba, mL/s	0.15–3.7
Presión del aire en la boquilla dos fluidos, kg/cm^2	1–4
Velocidad de rotación de disco, rpm	3000–14000
Cámara de secado; parte cilíndrica, cm	140
Parte cónica, cm	50
Diámetro de la cámara de secado, cm	90
Ciclón de separación Stairmand; $D_{ciclón}$, cm	15
Filtro tela de algodón, m^2	0.24
Máxima capacidad de evaporación, g_{agua}/min	110

III. RESULTADOS

a. Estimación de las temperaturas de fusión de las soluciones de gluconato de zinc.



Figura 2. Atomizador de disco rotatorio.



Figura 3. Boquilla de dos fluidos.



Figura 4. Sistema para la alimentación.

A temperatura ambiente las soluciones de gluconato de zinc tienden a solidificarse, por esto, con el propósito de conocer la temperatura de fusión a la cual las soluciones pasan del estado sólido al estado líquido, se procedió a medir la temperatura de fusión de las soluciones preparadas (Tabla 2). Con estos datos se determinó la temperatura de la solución a la que debe ser alimentada para evitar problemas de taponamientos en la tubería y los atomizadores. También permite asociar estas temperaturas con la adherencia y la posible degradación térmica del producto. En base a las temperaturas de fusión medidas, cuando los cristales formados tienen contacto con las paredes de la cámara o el aire de secado a una temperatura mayor de fusión del producto, es claro que sufrirán un cambio estructuralmente rígido a un estado elástico, presentando una adherencia del producto a las paredes de la cámara de secado y degradando el producto térmicamente.

Tabla 2. Temperatura de fusión de las soluciones de gluconato de zinc en agua.

Gluconato de zinc (g)	Agua (g)	$\%w_{\text{Gluconato de zinc}}$	Temp. de fusión (°C)
100	900	10	56
100	400	20	57
100	233.3	30	66
100	150	40	74
100	100	50	78

b. Pruebas experimentales en el secador por aspersión.

Las pruebas experimentales con el atomizador de disco rotatorio (Prueba 1) y la boquilla de dos fluidos (Pruebas 2 y 3) se llevaron a cabo registrando los siguientes parámetros en el secador por aspersión enlistados en la Tabla 3. En la Prueba 1 con el atomizador de disco rotatorio, el polvo de gluconato de zinc obtenido sufrió una moderada degradación térmica, esto por la apariencia del polvo de color marrón, contrario al polvo de color blanco esperado. También se presentó el problema de deposición (material adherido) en la pared de la cámara, principalmente en la parte cilíndrica (Figura 5). Por otro lado, en las Pruebas 2 y 3 con la boquilla neumática, se estableció un flujo constante de alimentación y diferente concentración de las soluciones de gluconato de zinc; sin embargo también se presentó la degradación del producto y el problema de deposición de material principalmente en las paredes del cono de la cámara de secado, a pesar de que la boquilla introduce aire frío adicional en la zona de atomización, con el intento de evitar la degradación térmica del producto.

Tabla 3. Condiciones de operación del secado por aspersión de las soluciones de gluconato de zinc.

Parámetros	*Prueba 1*	*Prueba 2*	*Prueba 3*
Concentración de la solución de gluconato de zinc, %w	50	40	30
Viscosidad de la solución de alimentación, Pa·s	3.65	3.02	1.98
Flujo volumétrico de alimentación al atomizador, mL/s	1.83	1.9	1.9
Flujo volumétrico de aire caliente que entra al secador, m^3/s	0.0252	0.027	0.026
Velocidad de rotación del disco, rpm	14000	—	—
Temperatura del ambiente, °C	17	17.5	20
Temperatura de la solución de alimentación, °C	70	65	42
Temperatura del aire caliente que ingresa al secador, °C	225	240	220
Temperatura del aire gastado que sale del secador, °C	70	61	45
Contenido de humedad del aire caliente, $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$	0.02	0.042	0.044
Contenido de humedad del aire que sale del secador, $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$	0.05	0.06	0.09
Presión de aire en el atomizador de boquilla de dos fluidos, kg/cm^2	—	3.5	2.0
Carga calorífica del sistema de calentamiento directo, kW	45	45	45

Con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se analizó el polvo de gluconato de zinc que elabora la empresa. En la imagen SEM puede observarse cristales con dos tipos de morfología: *i*) placas lisas en multicapas laminares y *ii*) aglomerados ovaloides. Los tamaños de los cristales de placas lisas tienen hasta 20 µm de longitud por más de 3 µm de ancho. Mientras que los cristales ovaloides varían en tamaños de 0.22 a 0.39 µm en diametro (Figura 6). En las Prueba 1, 2, 3 no se midieron los tamaños de los cristales, debido a problemas con el equipo MEB. Por otro parte, el microanálisis (EDS) en las diferentes regiones de la muestra, se detectó los elementos químicos de Zn y O (Figura 7). El C no fue cuantificado porque la muestra está depositada sobre una cinta de grafito, y enmascara el resultado. El Au y Pd provienen de la evaporación de estos metales sobre la muestra, para hacerla conductora. Esto concluye que las muestras son gluconato de zinc, sin la presencia de impurezas.



Figura 5. Deposición de material en la pared de la cámara utilizando atomizador de disco rotatorio.

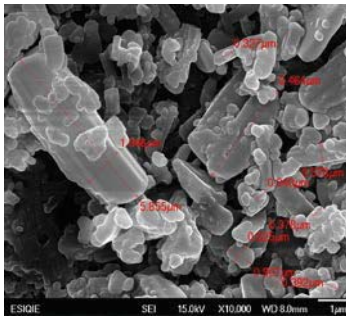


Figura 6. Imagen SEM del polvo de gluconato de zinc producido por la empresa "SAISA".

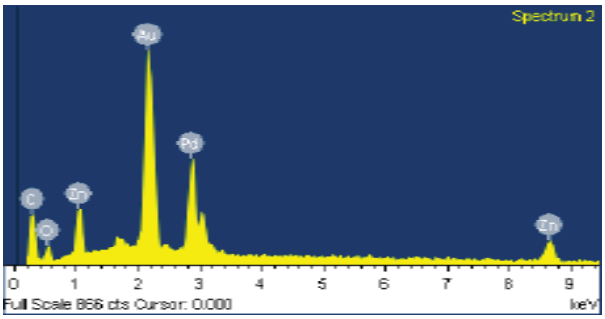


Figura 7. Análisis químico cualitativo por elementos (EDS).

c. Balance de materia y energía del secador por aspersión de una prueba experimental.

1) Balance de masa

Si las velocidades de flujos másicos del aire de secado y de los sólidos secos se mantienen constantes a la entrada y la salida del secador, el balance de materia de composición en base seca en el secador, se expresa como sigue:

$$F_i \cdot X_i + G_i \cdot Y_i = F_o \cdot X_o + G_o \cdot Y_o \quad (2)$$

donde F_i y F_o son las velocidades de los flujos másicos de los sólidos secos que ingresan y salen del secador, respetivamente ($kg_{sólidos}/s$), X_i y X_o son el contenido de humedad de los sólidos de entrada y salida, respectivamente ($kg_{agua}/kg_{sólidos}$), G_i y G_o son las velocidades de los flujos másicos del aire seco que entra y sale, respectivamente ($kg_{aire\ seco}/s$), Y_i y Y_o son el contenido de humedad del gas en la entrada y salida, respectivamente ($kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$).

Considerando mínimas fugas de material y gas, sin retención de producto y deposición de material en el equipo, podemos hacer estas consideraciones, $G_i=G_o=G$ y $F_i=F_o=F$ Bajo estas suposiciones y ordenando los términos del balance de materia se obtiene la siguiente ecuación:

$$F(X_i - X_o) = G(Y_o - Y_i) \quad (3)$$

Ahora bien, el contenido de humedad de la alimentación y los sólidos de salida puede ser calculada de la siguiente manera:

$$X_{i,o} = m_s/m_w \quad (4)$$

donde m_s es la masa de los sólidos (kg), m_w es la masa del agua (kg)

2) Balance de energía

a) Entrada de energía al secador

En el caso del secado por aspersión, regularmente ingresan dos corrientes, una de aire caliente y en otra el líquido de la alimentación. En consecuencia, la energía contenida en ambas corrientes contribuye a la evaporación de la aspersión de gotas dentro de la cámara de aspersión. Por lo tanto, la velocidad de flujo de energía total que entra (la velocidad de transferencia de energía), es la suma de los productos de la entalpía de cada corriente por su velocidad de flujo másico.

Para el aire caliente que entra, la entalpía está dada por la ecuación:

$$H_{Gi} = C_{pa}(T_{Gi} - T_{ref}) + Y_i[\lambda_v + C_{pv}(T_{Gi} - T_{ref})] \quad (5)$$

donde C_{pa} es la capacidad calorífica específica del aire seco (≈1 kJ/kg·K), T_{Gi} es la temperatura del aire que entra al secador (°C), T_{ref} es la temperatura de referencia (°C), Y_i es el contenido de humedad del aire en la entrada ($kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$), λ_v es el calor latente de vaporización del agua (≈2500 kJ/kg), C_{pv} es la capacidad calorífica específica de vapor de agua pura (≈1.8 kJ/kg·K).

Con respecto a la energía contenida en la corriente de alimentación está dividida en dos, la entalpía del agua líquida H_{li} y la entalpía de los sólidos de gluconato de zinc de la entrada H_{si}. Para la entalpía de la alimentación, está dada por la ecuación:

$$H_{Fi} = H_{li} + H_{si} = C_{pl}(T_l - T_{ref}) + C_{ps}(T_{si} - T_{ref})] \quad (6)$$

donde C_{pl} es la capacidad calorífica específica del agua líquida (≈1.8 kJ/kg·K), T_l es la temperatura del agua que entra al secador (°C), C_{ps} es la capacidad calorífica específica de los sólidos, T_{si} es la temperatura de los sólidos que entran al secador (°C).

b) Salida de energía del secador

La energía sale del secador principalmente a través del aire mucho más húmedo y frío. La corriente de aire que sale se lleva mayormente la humedad evaporada de los sólidos, pero también, en menor medida los sólidos pueden contener un poco de humedad. La energía que sale del secador por el aire y los sólidos. Para el aire de salida (aire gastado), la entalpía es:

$$H_{Go} = C_{pa}(T_{Go} - T_{ref}) + Y_o[\lambda_v + C_{pv}(T_{Go} - T_{ref})] \quad (7)$$

Y para los sólidos de salida en el secador, la expresión de la entalpía es:

$$H_{so} = C_{ps}(T_{so} - T_{ref}) + X_o C_{pl}(T_{so} - T_{ref}) \quad (8)$$

donde T_{Go} es la temperatura del gas que sale del secador (°C), T_{so} es la temperatura de los sólidos que salen del secador (°C).

Se plantea un ejemplo donde se calculan los balances de materia y energía del secado por aspersión de una solución de gluconato de zinc (Figura 8). La finalidad es calcular las variables desconocidas, tales como la temperatura de los

sólidos de salida (T_{so}), el contenido de humedad de los sólidos de salida (X_o) y la eficiencia térmica total (η_{total}). Estas pueden ser determinadas a partir de los balances de masa y energía para el secador. Las consideraciones para el balance de masa y energía son las siguientes:

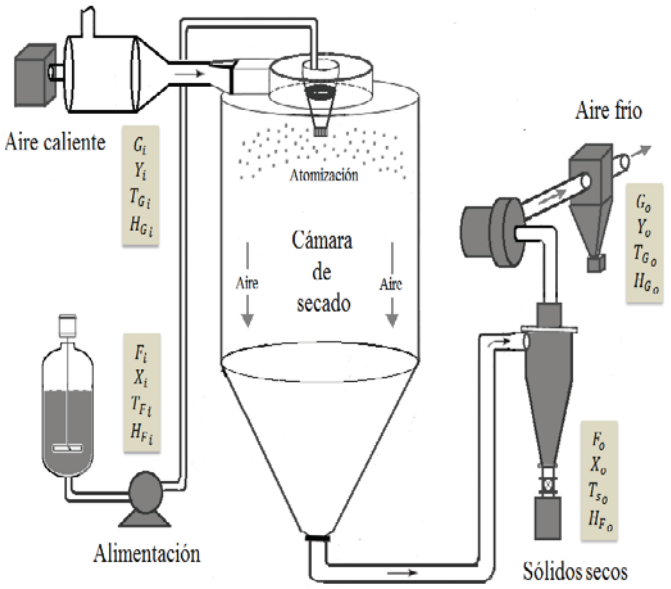


Figura 8. Variables y las corrientes de entrada y salida para el balance de masa y energía del proceso de secado por aspersión para una suspensión de boehmita.

- Es un secador de escala piloto, de flujo paralelo y bien mezclado.
- La relación de altura a diámetro 2.2:1
- Medio de atomización: atomizador de disco rotatorio.
- Sistema de calentamiento directo (quemador de gas LP.)

Los parámetros de operación del secado de la prueba 1, se tiene en la Tabla 3 y el secador por aspersión empleado se muestra en la Figura 1. La velocidad de flujo másico total de alimentación 0.00247 kg/s, el porciento en peso de los componentes de la alimentación es del 50% de agua y 50% de sólidos de gluconato de zinc, y este ingresa al secador a una temperatura de 70 °C. La capacidad calorífica específica de los polvos de gluconato de zinc ≈ 2.5 kJ/kg·°C. La velocidad de flujo másico de aire caliente de entrada 0.0277 kg/s que tiene una temperatura de 225 °C y una humedad de 0.02 $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$. La temperatura del aire que sale del secador y la temperatura del ambiente es 70°C y 17°C, respectivamente. El contenido de humedad del aire que sale del secador es de 0.05 $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$.

La capacidad calorífica del aire seco es aproximadamente 1 kJ/kg·K, la temperatura del ambiente de referencia 17°C, el calor latente de vaporización del agua λ_v= 2500 kJ/kg, la capacidad calorífica de vapor de agua pura 1.8 kJ/kg·K. Las temperaturas de bulbo húmedo y seco fueron obtenidas por un psicrómetro de Assmann, para posteriormente con estas temperaturas consultar la carta psicrométrica y estimar los contenidos de humedad en el aire, tanto de entrada y salida.

Las corrientes de entrada son, la corriente de aire caliente y la corriente de alimentación. Entonces, la entalpía de aire caliente está dada por la ecuación:

$H_{Gi}=C_{pa}(T_{Gi}-T_{ref})+Y_i[\lambda_v+C_{pv}(T_{Gi}-T_{ref})]$=1kJ/kg·K(225 °C−17 °C) +0.02 kg/kg x [2500kJ/kg+1.8 kJ/kg·K(225 °C−17 °C)]=265.5 $kJ/kg_{aire\ seco}$

Si a la entrada, la humedad del aire caliente es de 0.02 $kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$ y tomando como base de cálculo 1 $kg_{aire\ seco}$. La velocidad de flujo másico de aire seco es 0.0277 $kg_{airehúm}$/s x (1$kg_{aireseco}$/1.02$kg_{airehúm}$)=0.0271$kg_{aireseco}$/s. Entonces, la velocidad de flujo de energía por unidad de tiempo que entra al secador con el aire es 0.0271$kg_{aireseco}$/s x 265.5kJ/$kg_{aireseco}$=7.195kW.

Por otro lado, la corriente de la alimentación que entra, está compuesta por el líquido y los sólidos. La entalpía del líquido (agua) está dada por

$H_l= C_{pl}(T_l-T_{ref})$=4.2 kJ/kg·K(70°C−17 °C)=222.6 kJ/kg_{agua}

La velocidad de flujo de agua que entra es 0.5x0.00247 kg/s=0.00123kg_{agua}/s, por lo que 222.6kJ/kg_{agua} x 0.00123 kg_{agua}/s=0.2738 kW. La entalpía que entra con los sólidos en la alimentación, está dada por:

$H_s= C_{ps}(T_s-T_{ref})$=2.5 kJ/kg·K(70°C−17 °C)=132.5$kJ/kg_{sólidos}$

La velocidad de flujo de sólidos de gluconato de zinc es 0.5 x 0.00247 kg/s= 0.00123 $kg_{sólidos}$/s. Por lo que la velocidad de flujo de energía que entra con la sólidos de gluconato es 132.5 $kJ/kg_{sólidos}$ x 0.00123 $kg_{sólidos}$/s= 0.163 kW.

Entonces, la velocidad de flujo de energía total que entra al secador es la suma de las velocidades de flujo de energía, tanto de la corriente de aire caliente y de la alimentación. Por lo tanto la velocidad de flujo de energía total que entra al secador es 7.195+0.2738+0.163 =7.6318 kW.

El contenido de humedad de los sólidos de entrada puede conocerse, esto es X_i= 0.5kg_{agua}/0.5$kg_{sólidos}$= 1 kg/kg, mientras que la humedad del aire caliente de entrada es Y_i= 0.02$kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$ y la del aire de salida Y_o= 0.05$kg_{agua}/kg_{aire\ seco}$. La velocidad de flujo de sólidos secos de gluconato de zinc (F_i) es 0.00123 $kg_{sólidos}$/s, mientras que la velocidad de flujo de gas seco (G_i) calculado anteriormente 0.0271 $kg_{aire\ seco}$/s. Por lo tanto del balance de masa (Ecuación 3) en el secador podemos calcular el contenido de humedad de los sólidos de salida (X_o):

$$F(X_i-X_o)=G(Y_o-Y_i)$$

$X_o = X_i-(G/F)(Y_o-Y_i) = 1-(0.0271/0.00123)(0.05-0.02)= 0.34$ $kg_{agua}/kg_{sólidos}$

Por otra parte, la energía que sale del secador, es tanto por el aire y los sólidos en la corriente de salida. Para el aire de salida, la entalpía es:

$H_{Go}=C_{pa}(T_{Go}-T_{ref})+Y_o[\lambda+C_{pv}(T_{Go}-T_{ref})]=1kJ/kg\cdot K(70-17°C)+0.05[2500\ kJ/kg\ +1.8\ kJ/kg\cdot K(70-17°C)]=182.8\ kJ/kg_{aireseco}$ (9)

Para los sólidos de salida, la entalpía es:

$H_{So}=C_{ps}(T_{So}-T_{ref})+X_oC_{pl}(T_{So}-T_{ref})$
$=2.5\ kJ/kg\cdot K(T_{So}-17°C) + (0.34\ kg/kg)\ 4.2\ kJ/kg\cdot K(T_{So}-17°C)$
$=(3.928\ kJ/\ kg_{sólido}\cdot K)(T_{So})-66.8$ (10)

La ventaja de utilizar una base seca es que la velocidad de flujo de gas seco (0.0271 $kg_{aire\ seco}/s$) y la velocidad de flujo de los sólidos secos (0.00123 $kg_{sólidos}/s$) son idénticas a la entrada y la salida del secador. Además, la velocidad de flujo de energía total que entra al secador ya había sido calculada (7.6318 kW) y sumando las Ecuaciones (9) y (10), se tiene:

$0.0271(182.8) + 0.00123(3.928T_{So}-66.8) = 7.6318;$
$T_{So}=571\ K\ (298°C)$

La humedad relativa del gas de salida puede ser calculada, a partir de la ecuación ($\psi = p_v/p_{vsat}$); mientras que la presión de vapor de saturación (p_{vsat}) a la temperatura del gas de salida (T_{Go}) puede ser calculada usando la ecuación de Antoine:

$p_{vsat}\ (Pa)=133.3exp[18.3036-(3816.44/(T_{Go}(°C)+229.02)]$ (11)

$p_{vsat} =133.3exp[18.3036-(3816.44/(70°C+229.02))] =$
$33948.6\ Pa$

Una relación utilizada para estimar la humedad del aire está relacionada con la presión real de vapor y la presión atmosférica por la ecuación [9]:

$$Y=0.622[p_v/(p_{atm}-p_v)] \quad (12)$$

Reordenando la Ecuación 12 para calcular la presión de vapor real (p_v) a partir de la humedad del gas (Y_o) y la presión atmosférica en la CDMX, $P_{atm}\approx78000$, se tiene:

$p_v = (Y_o/0.622)P_{atm} / [1+(Y_o/0.622)] =$
$(0.05/0.622)78000 / [1+ (0.05/0.622)] = 5803.5\ Pa$

$\psi = p_v/p_{vsat} = 5803.5/33948.6=0.17$

Este valor estimado de la humedad relativa, quiere decir que el aire de salida del secador contiene el 17% del vapor de agua que puede llegar admitir.
la humedad de la aspersión fue de 7.63 kW, esto significa que la mayor parte de la energía sale del secador por el aire gastado y por las pérdidas de calor del equipo. Por otro lado, la temperatura de los sólidos de salida calculada con el balance de energía (298 °C) indica el por qué de la degradación térmica del producto final.
En consecuencia de lo anterior, puede también calcularse la eficiencia térmica total, la cual es la energía realmente utilizada en el secador, la ecuación es [5]:

$$\eta_{total}=(T_{Gi}-T_{Go})/(T_{Gi}-T_{ref})\cdot100 \quad (13)$$

$\eta_{total}=(225°C -70°C)/(225°C -17°C)\cdot100=74.52\%$

La metodología anterior está considerada en base a la formulación de los balances de materia y energía para un secador por aspersión. Una de las ventajas de realizar este tipo de procedimientos es poder estimar variables que no se midieron en el proceso de secado.

IV. CONCLUSIONES

El problema de deposición de material en las paredes de la cámara de secado se presentó en las tres pruebas realizadas. Con el atomizador de disco rotatorio fue principalmente en la parte cilíndrica; mientras que con la boquilla de dos fluidos se presentó en la parte baja de la cámara, observándose material quemado. Este problema se atribuye a que los polvos secos estancados y el contacto continuo con la pared muy caliente, provoco la fundición y el quemado del polvo estancado.

Los polvos de gluconato de zinc obtenidos en las pruebas experimentales, presentaron una apariencia física de color marrón, lo cual, es un indicativo que el producto sufrió una degradación térmica, por dos razones, la alta temperatura del aire de entrada (aprox. 220°C), y posiblemente por el amplio tiempo de residencia de las partículas en la cámara de secado. Mediante el análisis de las temperaturas de fusión, el gluconato de zinc empieza a derretirse a 48°C, en el rango de 66–77°C se transforma a un líquido viscoso y una temperatura mayor de 90°C comienza a quemarse.

El quemador de gas incorporado al secador por aspersión se operó con la capacidad calorífica mínima; sin embargo los perfiles de temperatura en la cámara de secado fueron altos, a pesar de haber llevado las siguientes acciones: (i) disminuir la temperatura del aire caliente al mezclarlo con aire frío y (ii) aumentar el flujo del aire de salida. Sin embargo, no se resolvió el problema de degradación térmica del producto.

Estos resultados representan un avance en la obtención de polvos de gluconato de zinc secado por aspersión, no obstante se requiere disminuir la temperatura del aire de secado que ingresa a la cámara de aspersión.

En base al planteamiento de los balances de materia y energía para el secador, tiene las ventajas de poder estimar variables que no se midieron en el proceso de secado y estimar el gasto energético mínimo que requiere el secado por aspersión de

cualquier solución de gluconato de zinc. Por ejemplo, la eficiencia total para la prueba 1, representa una buena utilización de la energía (74%), a pesar que el proceso de secado por aspersión representa un proceso muy intensivo de energía. La capacidad calorífica del quemador es de 45 kW y la energía utilizada para remover

RECONOCIMIENTOS

El presente trabajo se realizó en el marco de una colaboración entre la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco y el Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE).

REFERENCIAS

[1] A. Moezzi, Mc. A. M. Donagh, M. B. Cortie, "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 185–186, pp. 1–22, March 2012.

[2] G. A. Eby, "Zinc lozenges as cure for the common cold–A review and hypothesis". *Medical Hypotheses*, vol. 74(3), pp. 482–492, October 2010.

[3] S. Ramachandran, P. Fontanille, A. Pandey, C. Larroche, "Gluconic acid: Properties, applications and microbial production". *Food Technol. Biotechnol*., vol. 44(2), pp. 188-195, March 2006.

[4] H. Hsieh, K. Vignesh, G. Deepe, D. Choubey, H. Shertzer, M. Genter, "Mechanistic studies of the toxicity of zinc gluconate in the olfactory neuronal cell line Odora". *Toxicology in Vitro,* vol. 35, pp. 24–30, September 2016.

[5] K. Masters, "Spray Drying Handbook", 5th ed., Longman Scientific and Technical, Harlow, 1991.

[6] Anandharamakrishnan and S. Ishwarya, "Spray drying techniques for food ingredient encapsulation", 1st ed. John Wiley & Sons, 2015.

[7] I. Filková, L. Huang, A. Mujumdar, "Industrial Spray Drying Systems". Handbook of Industrial Drying, 4th ed., Taylor and Francis Group, 2014.

[8] Kieviet, F., "Modelling quality in spray drying". Thesis submitted to the Eindhoven University of Technology, Netherlands, 1997.

[9] C. Strumillo, T. Kudra, "Drying: Principles. Applications and Design", Gordon and Breach, New York, pp. 45–54, 1986.

Evaluación energética de un sistema de refrigeración híbrido para el almacenamiento de carne utilizando energía solar.

J. Valle-Henández, A. Ortiz-Trejo, R. Román-Aguilar
Escuela Superior de Apan
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Apan, México.
julio_valle@uaeh.edu.mx

***Resumen*— En el almacenamiento de carne de res, existe un complejo proceso para alcanzar la óptima calidad, procurando aspectos como la suavidad, el pH, el acortamiento por frío y la no proliferación de microorganismos patógenos, entre otros, siendo la temperatura el parámetro más importante. En el proceso de almacenamiento la carne pasa por tres fases a diferentes temperaturas que van desde los 30°C hasta los -16 °C, por distintos intervalos de tiempo. El diseño óptimo de un sistema de refrigeración que incorpore todos los aspectos técnicos, es sumamente importante para el ahorro energético. Más del 98% de las instalaciones frigoríficas utilizan energía eléctrica como una fuente que asegure los procesos de enfriamiento y mantenimiento frigorífico, llegando a consumir más del 20% del total de la energía eléctrica utilizada para el sector alimentario. El consumo de electricidad en las instalaciones frigoríficas y la eficiencia en su empleo depende de diversos factores, unos propios del proceso y otros vinculados con la forma de operación del sistema y elección técnica del equipamiento. En este trabajo se presenta el diseño de un sistema frigorífico híbrido, que emplea energía solar como fuente de suministro energético; calor y electricidad, por medio de concentradores solares y paneles fotovoltaicos, respectivamente. En los resultados se muestran los análisis energéticos de los sistemas de refrigeración por absorción y convencional con los que cuenta el diseño, a partir de la evaluación energética se observó una reducción significativa en el consumo eléctrico, así como la reducción de gases de efecto invernadero al aprovechar de energías alternas amigables con el ambiente.**

Keywords*— *refrigeración por absorción, energía solar, sistemas fotovoltaicos, diseño de cámaras frigoríficas.

I. INTRODUCCIÓN

Alrededor del 90% de los alimentos que son consumidos en países desarrollados y un 55% en Latino América, han pasado por un proceso de refrigeración para asegurar inocuidad y prolongar su vida útil.

La carne de vacuno es un alimento fundamental en la dieta humana, por ser fuente rica en proteínas, ácidos grasos esenciales, vitaminas y minerales. En la mayoría de los casos la carne de res no es consumida recién sacrificado el animal, ya que ésta necesita estar en refrigeración (0-5ºC) por un lapso de tiempo después del sacrificio para que el producto adquiera las características organolépticas óptimas para su consumo [1].

La carne de res experimenta un proceso de conversión del músculo, el cual se divide en tres fases: la fase pre-rigor que ocurre inmediatamente después del sacrificio del animal, en esta fase la llegada de oxígeno y nutrientes a las células se interrumpe de forma inmediata debido al corte de la circulación sanguínea; como consecuencia de este proceso se produce un descenso del pH del músculo de 5,4 - 5,6 y una serie de cambios bioquímicos y estructurales, todos estos cambios provocan que las fibras musculares pierdan su capacidad de contraerse y extenderse, lo que da lugar a una tensión y rigidez que conduce a la instauración del "rigor-mortis", siendo esta la segunda fase, donde las reservas energéticas del músculo se agotan y se alcanza la rigidez máxima, con lo cual cambia de un pH de 7; y por último la fase post-rigor, periodo de maduración donde se produce el ablandamiento o tenderización de la carne por la acción de sistemas enzimáticos endógenos [1].

Si la canal es enfriada por debajo de 10°C antes de la instauración del rigor mortis entonces se obtiene carne dura. Este es denominado como acortamiento por frío [2].

La contaminación y el crecimiento de microorganismos en la carne dependen fundamentalmente de la contaminación inicial del producto, la cual comprende desde la manipulación del animal vivo, el proceso de sacrificio y preparación de las canales para su refrigeración. Es importante considerar que las canales deben ser enfriadas para poder conservarlas por largos periodos de tiempo debido a que la carne además de ser altamente susceptible a deterioro, también puede constituir un vehículo para la propagación de enfermedades transmitidas por alimentos (ETAs).

Para mantener la carne almacenada en su estado óptimo, o en el mejor posible, ésta debe someterse a procesos de refrigeración que consumen gran cantidad de energía. El consumo de electricidad en instalaciones frigoríficas y la eficiencia en su empleo depende de diversos factores, unos propios del proceso y otros vinculados con la forma de operación del sistema y elección técnica del equipamiento.

Los sistemas de compresión de vapor es la forma de refrigeración más usada en las cámaras de enfriamiento, debido a su eficiencia y manejo de temperaturas. Este tipo de sistemas se emplea energía eléctrica para realizar el trabajo de compresión, y cuando la carga térmica a refrigerar es relativamente grande, esto propicia un costo energético elevado. Del mismo modo la mayoría los refrigerantes utilizados en este sistema no son amigables con el medio ambiente, ya que producen gases de efecto invernadero, o pueden dañar directamente a la capa de ozono, por tales motivos la necesidad de implementar otro tipo de sistemas de refrigeración ha sido imperativo.

Una gran alternativa a los sistemas de compresión de vapor es el sistema de refrigeración por absorción, ya que en este tipo de sistemas se omite el trabajo mecánico del compresor y se sustituye por un sistema de adsorción que puede utilizar el calor producido por el sol y concentrado por heliostatos, lo cual nos permite emplear energías limpias y de menos costo.

II. Metodología

Para determinar la ubicación de las cámaras frigoríficas se tuvieron en cuenta factores como la producción ganadera y la radiación solar en México, la temperatura ambiente, presión atmosférica y la velocidad del viento.

El diseño requiere una serie de tres cámaras para garantizar que el producto sea de calidad. En cada una se contemplan las temperaturas y humedad que se deben seguir en las fases de la carne. La primera cámara realiza el pre-enfriamiento, con un sistema de refrigeración por absorción, las dos últimas cámaras corresponden al congelamiento y almacenamiento, respetivamente, estas utilizan un sistema de refrigeración por compresión. El dimensionamiento se realizó de acuerdo a la cantidad de canales de res a almacenar y el flujo de canales en el rastro, y siguiendo normativas de higiene y distribución para rastros.

Para calcular el calor que debe extraer el sistema de refrigeración en cada una de las cámaras se consideraron cargas térmicas de la carne a refrigerar, personas que se encontrarán trabajando en la cámara, radiación solar, luces, motores e infiltraciones del ambiente, así como un aislamiento que sea conveniente en costos y que tenga una trasferencia de calor mínima.

A partir de las cargas térmicas se obtiene el trabajo de los compresores, considerando su eficiencia eléctrica y esta será la energía eléctrica requerida en el dimensionamiento fotovoltaico. En el dimensionamiento fotovoltaico se consideran los siguientes parámetros: eficiencia energética del panel, la potencia nominal y el tipo de panel, así como el recurso solar de la región.

Para la cámara de pre enfriamiento, debido a sus condiciones de operación se diseñó un sistema de absorción de simple efecto regenerativo, debido a que con este se obtiene una mejor eficiencia energética, tomando en cuenta los valores de carga térmica obtenidos, así como las mismas condiciones de temperatura, el calor obtenido para este sistema se obtiene a partir de colectores solares. Finalmente se integró el sistema y se realizó su evaluación energética observándose una reducción significativa de la energía eléctrica y las emisiones de gases de efecto invernadero que se tendría de un sistema de refrigeración convencional.

III. Ubicación geográfica de la instalación frigorífica

Conocer el sitio en donde se planea la construcción de la cámara frigorífica es sumamente importante, ya que este influye directamente en la carga térmica y, a la temperatura de condensación a utilizar.

En este proyecto se diseñó el sistema de refrigeración de carne para el municipio de Lagos de Moreno, Jalisco. El estado de Jalisco es el segundo en producción de canales de res a nivel nacional, en razón de las 200 mil toneladas de carne de res en canal que se producen anualmente, únicamente superado por el estado de Veracruz. Esta cantidad representa una movilización y sacrificio de aproximadamente 280 mil cabezas [3]. Por tal motivo la conservación de carne de res es de suma importancia en el estado, del cual el municipio de Lagos de Moreno, es el principal productor con aproximadamente 11,791.66 toneladas de carne de res en canal, anualmente, de acuerdo al INEGI.

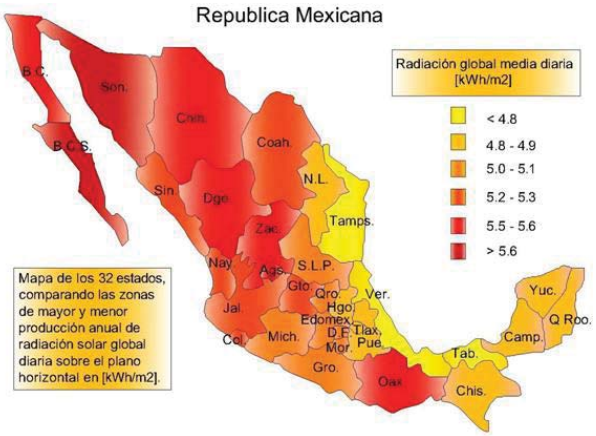


Ilustración 1. Radiación global media diaria [5]

El Centro de Estudios en Medio Ambiente y Energías Renovables (SEMAER) estima que en Jalisco se recibe un radiación global media diaria de entre 5.2-5.3 kWh/m2, que es mayor a la radiación global meda de Veracruz [4], como se aprecia en la Ilustración 1, lo cual señala a Jalisco como un estado muy atractivo para invertir en energía solar.

IV. Descripción del proceso.

La carga térmica es la cantidad de calor que debe ser extraído durante una unidad de tiempo, para compensar la cantidad de energía térmica que entra o se desarrolla en su interior. La temperatura de la cámara de pre enfriamiento debe de ser de 1 a 0°C, con una velocidad de aire de 0.25 a 3.0 m/s, debido a cuestiones económicas, la velocidad más utilizada es de 2 m/s, la humedad relativa debe variar entre 90% y 95%, en este proyecto se utilizará una humedad relativa las cámaras de 95% para evitar la deshumidificación

de la carne. Dentro de las primeras 48 horas después del sacrificio, la canal debe alcanzar una temperatura interior de 7°C, y una temperatura en la superficie de aproximadamente 0°C para evitar la proliferación de microorganismos, respetar el tiempo señalado es de suma importancia para evitar el acortamiento por frío que ocurre al enfriar a menos de 10°C la canal previo al rigor mortis, es aquí donde la fase de pre enfriamiento termina [6].

Para la cámara de congelación es necesario disminuir la temperatura e incrementar la velocidad del flujo del aire que circula por la cámara, la temperatura del aire debe ser de -18 a -25°C y la velocidad de flujo de 3 m/s, con una humedad relativa de 95% para evitar el acortamiento por frío, en esta etapa se necesita una velocidad del flujo de aire rápida, para evitar la formación de cristales dentro de la carne, y que estos deterioren la calidad del producto final. En estas condiciones las mitades de canales se congelarán en un periodo de 16 a 20 horas [6].

La cámara de almacenamiento usualmente tiene temperaturas que están en el rango de -20 a -22°C para periodos de preservación de 6 meses o más, y la humedad relativa recomendada para esta fase es de entre 95 y 98%, para prevenir la deshidratación de la carne [2].

De acuerdo a la información del Sistema Nacional de Información e Integración de Mercados, en la región de Jalisco el peso promedio de una canal de carne de res de corral es de 300 kg.

Tabla 1. Propiedades termodinámicas de la carne de res [5].

Propiedades termodinámicas de la carne de res	
Calor específico abajo del punto de congelación	1.68 KJ/kgK
Calor específico arriba del punto de congelación	3.08 KJ/kgK
Calor latente	224 KJ/Kg
Contenido de agua	67%
Punto más alto de congelación	-2°C

V. DISEÑO DEL SISTEMA FRIGORÍFICO.

A partir del proceso descrito anteriormente y de las condiciones de operación de cada cámara se diseñó un sistema de refrigeración hibrido en el cual se llevan a cabo procesos de pre-enfriamiento, congelación y almacenamiento de la carne.

La primera cámara, de pre-enfriamiento, operará con un sistema de refrigeración no convencional integrado por un sistema de compresión por absorción el cual es alimentado con energía solar térmica. Mientras que la segunda y tercer cámara, congelación y almacenamiento, trabajarán con un sistema de refrigeración convencional alimentados con electricidad generada por paneles fotovoltaicos.

La configuración propuesta para el sistema de refrigeración hibrido se puede observar en la Ilustración 2.

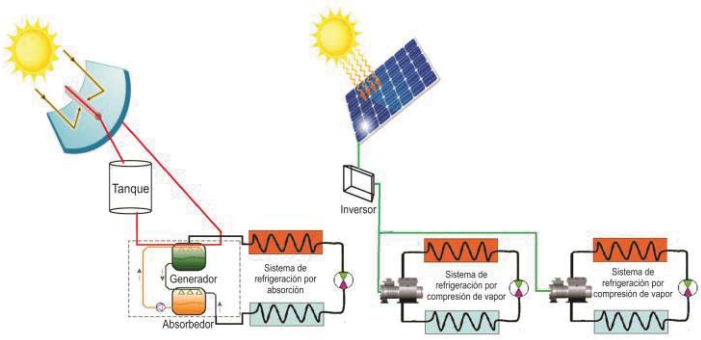


Ilustración 2. *Sistema de refrigeración híbrido*

En la Tabla 2 se presentan las características de diseño de cada una de las cámaras de refrigeración:

Tabla 2. Condiciones de diseño

Canal de res			*Flujo de aire*			*Tiempo estimado de abatimiento*
Temperatura		*Capacidad*	*Temperatura*	*Velocidad*	*Humedad*	
Entrada	*Deseada*					
Cámara de pre enfriamiento (alto: 4.7 m, largo: 7m, ancho:6 m)						
30°C	0 a 7°C	25 canales	0°C	2 m/s	95%	24 horas
Cámara de congelamiento (alto: 4.7 m, largo: 7m, ancho:6 m)						
0°C	-16 a -20°C	25 canales	-20°C	3 m/s	95%	16-20 horas
Cámara de almacenamiento (alto: 4.7 m, largo: 7m, ancho:6 m)						
-16°C	-18°C a -22°C	25 canales	-22°C	2m/s	95%	10 horas

El aislamiento es un parámetro sumamente importante, debido a las infiltraciones que pueda sufrir la cámara frigorífica, entre mejor sea el aislamiento, mejor será el coeficiente de desempeño. Para determinar el aislamiento de las cámaras, se evaluaron las especificaciones de espesor, conductividad térmica y costos de los aislantes más comunes.

Tabla 3. Estándares generales para el espesor del aislamiento en cuartos de almacenamiento [7].

Temperatura de almacenamiento	Espesor deseable del aislamiento en m	
°C	*Poliestireno*	*Uretano*
-45 a -32	8	6
-32 a -18	6	4
-18 a -4	4	4
-4 a 5	4	3-4

El poder aislante de un material, se mide por medio de la evaluación de su conductividad térmica (factor “k”). Este valor nos indica la cantidad de calor que deja pasar una muestra de determinado material durante un cierto tiempo, existiendo un diferencial de temperatura entre una cara y la otra. Por lo tanto, entre más bajo sea el valor del factor “k”, mejor será la capacidad aislante del material.

El Poliuretano rígido tiene una factor “k” de 0.0245 W/mk. Es el más bajo entre los aislantes comerciales. Significa que es el material que menos calor deja pasar, comparado con cualquiera otro. Por tal motivo es el aislante seleccionado para las cámaras.

Las cámaras estarán construidas por los siguientes materiales:

Tabla 4. Materiales de construcción.

Material	Espesor (m)	K (W/mK)
Ladrillo	0.1397	0.144
Poliuretano	0.0762	0.0245
Poliuretano	0.1016	0.0245
Loza de cemento	5.5	0.72
Piso de cemento	5.5	0.72

VI. ANÁLISIS ENERGÉTICO DEL SISTEMA.

El análisis energético del sistema se divide en tres partes, el cálculo de las cargas térmicas, ciclos de refrigeración y el suministro energético.

A. Cargas térmicas.

En general el sistema gana calor por las siguientes cargas térmicas:

1) Carga térmica generada por transmisión a través de paredes.

Este concepto se calcula por la expresión general:

$$Q = A \cdot U \cdot \Delta T \qquad (1)$$

Q = calor total de transmisión a través de las paredes.

A = área de exposición.

U = coeficiente global de transferencia de calor

$$U = \frac{1}{\frac{1}{f_1} + \frac{e_1}{k_1} + \frac{e_2}{k_2} + \frac{1}{f_2}} \qquad (2)$$

f = 1.6 + 0.3v (para paredes lisas) (3)

f = 2.0 + 0.4v (para paredes medianamente rugosas) (4)

f = 2.1 + 0.5v (para paredes muy rugosas) (5)

v = velocidad del aire en millas/hora; f = factor de la película de aire; e=espesor del material; k= factor "k" del material.

En el caso del cálculo para el suelo, la temperatura exterior no será la misma, por lo tanto se deberá calcular de la siguiente forma:

$$T_{suelo} = \frac{(T_{ext} - T_{int})}{2} \qquad (6)$$

Dónde: T_{suelo}= Temperatura del suelo; T_{ext}= Temperatura del exterior de la cámara frigorífica; T_{int}= Temperatura del interior de la cámara frigorífica.

2) Carga térmica por alumbrado y equipo.

En los sistemas de refrigeración existen equipos eléctricos de alumbrado que ceden energía al medio en el momento de operar. Todos los sistemas de iluminación, ya sea incandescentes o fluorescentes básicamente, transforman la energía eléctrica que reciben para su operación, en calor; el cual desprende en su totalidad y se disipa en el interior del espacio que se desea refrigerar.

$Q_{alumbrado}$ = (no. lámparas) (watts de lámpara) (7)

El cálculo de la carga térmica por motores se calcula mediante:

$$Q = P \cdot n(746) \qquad (8)$$

Dónde: P = potencia del motor en HP; 746 es el factor de conversión de HP a Watts.

3) Carga térmica generada por producto.

$$Q_{sensible} = m \cdot Cp \cdot \Delta T \qquad (9)$$

Dónde: $Q_{sensible}$= Calor extraído donde no existe un cambio de fase; m= masa del producto; Cp= calor específico arriba o debajo del punto de congelación; ΔT= diferencia de temperatura.

$$Q_{latente} = m \cdot HL \qquad (10)$$

Dónde: $Q_{latente}$ = Calor que se necesita extraer para el cambio de fase; HL = Entalpía de cambio de fase.

4) Carga térmica generada por infiltración.

El concepto de infiltración representa una transmisión de calor originado por la entrada de aire exterior (a la temperatura del medio ambiente) al interior del espacio refrigerado. Esta carga térmica es ocasionada en el momento de la apertura de las puertas, ventanas u otro medio que influya en la comunicación con el exterior.

El procedimiento de cálculo para este punto se basa en considerar que el aire del espacio se cambiara un determinado número de veces por hora, a esto se le llama "numero de intercambios de aire" (CA) y se maneja en un intervalo de una hora.

El número de cambios está en función directa del volumen total del espacio refrigerado.

Tabla 5. Cambios de aire promedio en 24 horas para cuartos de almacenamiento debido a la apertura de puertas e infiltración [7].

	Volumen interno m^3	***Cambios de aire en 24 Hrs.***
Cámara de pre enfriamiento	161.23	5.18
Cámara de congelamiento y almacenamiento	154.9	5.31

Se calcula el volumen de aire infiltrado a la cámara:

$$V_{infiltrado} = V_{cámara} \cdot CA/h \cdot factor\ de\ uso \qquad (11)$$

$V_{cámara}$= Volumen interno de la cámara, restando espesores de materiales de construcción.

CA/hr = CA/24, Tabla 5.

Factor de uso= 2 o 0.6, dependiendo del uso pesado o uso prologado.

$$Q_{aire\ interior} = \frac{V_{infiltrado}}{v_{interior} \cdot H_{T\ interior}} \qquad (12)$$

Dónde: $Q_{aire\ interior}$= calor del interior de la cámara; $V_{infiltrado}$= volumen de aire que se infiltra en la cámara; $v_{interior}$= volumen específico en el interior de la cámara a la temperatura interior; $HT_{interior}$= entalpía en el interior de la cámara a la temperatura interior.

Se utiliza la misma ecuación, sustituyendo los valores del volumen específico y entalpía, ahora a temperatura del exterior, de este modo se obtiene $Q_{exterior}$.

$$Q_{\inf iltrado} = Q_{exterior} - Q_{interior} \qquad (13)$$

5) Carga térmica generada por ocupantes.

Si existe personal trabajando en el área de las cámaras frigoríficas, disipa calor a un porcentaje que depende de la temperatura de la cámara.

Tabla 6.Calor equivalente de ocupación [7].

Temperatura del refrigerador °C	Calor Equivalente por persona W/24 hrs.
0	6527.278
-16	8918.64
-18	9014.45

El calor total cedido por la ocupación de personas en el espacio refrigerado se calcula:

$$Q_{personas} = \frac{q_{personas} \cdot no.personas}{24horas} \qquad (14)$$

6) Carga térmica generada por radiación solar.

Al incidir rayos solares sobre una superficie se origina un calentamiento, lo cual implica el paso del calor al interior del espacio refrigerado. El efecto solar está relacionado con la rugosidad de la superficie en que incide, ángulo de incidencia e intensidad de los rayos solares, constante proporcional del color de la superficie.

Tabla 7. Tolerancia por Efecto Solar. [7]

Tipo de superficie	Pared Este	Pared Sur	Pared Oeste	Techo
Superficies de color en tono medio	6	4	6	15

$$Q = A \cdot U \cdot \Delta T' \qquad (15)$$

Dónde: Q = calor por el efecto solar; A = área de cada pared; U = coeficiente global de transferencia de calor.

$$\Delta T' = \left(T_{exterior} + T_{corrección}\right) - T_{cámara} \qquad (16)$$

Dónde: Texterior= temperatura ambiente; Tcorrección= temperatura de tolerancia por el efecto solar (tabla 7); Tcámara= temperatura de diseño

La carga térmica total será la suma de todas las cargas térmicas. Se utilizaron las cargas térmicas máximas de las tres cámaras, estos valores utilizaron para el cálculo del consumo energético.

B. Ciclos de refrigeración.

1) Ciclo de refrigeración por compresión de vapores

El refrigerante que se utilizó fue R-407C, que es un refrigerante perteneciente a la gama de los Hidrofluorocarburos, tiene un bajo Global Warming Potencial (GWP), de 1774; en comparación con el R-404A (GWP 3922) que es el gas más usado para la refrigeración estacionaria.

El consumo energético se obtiene a partir del trabajo a realizar por el compresor en los sistemas de refrigeración convencionales a partir del flujo másico y las entalpías del refrigerante a la entrada y salida del compresor.

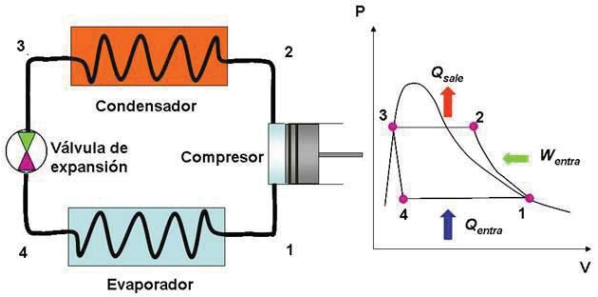


Ilustración 3. *Ciclo de refrigeración por compresión de vapores*

El flujo másico y el trabajo del compresor se calculan mediante las siguientes expresiones:

$$\dot{m} = \frac{Q_H}{(h_1 - h_4)} \qquad (17)$$

$$W_{compresor} = \dot{m}(h_2 - h_1) \qquad (18)$$

Las entalpías se tomaron de los valores registrados en la ficha técnica del refrigerante realizada por DuPont.

Tabla 8. Trabajo del compresor y carga térmica máximos.

	*Cámara de pre enfriamiento**	*Cámara de congelación*	*Cámara de almacenamiento*
Carga térmica	16.912 kW	36.097 kW	4.418 kW
Trabajo del compresor	3.773 kW	14.148 kW	1.783 kW
Potencia eléctrica	4.336 kW	16.262 kW	2.049 kW
Energía eléctrica	78.048 kWh	292.71 kWh	36.88 kWh
COP	3.91	2.22	2.15

*Datos si se considerara un sistema de refrigeración convencional.

Para determinar el consumo eléctrico de la instalación frigorífica se debe tener en cuenta la eficiencia isoentrópia del compresor, que esta se encuentra generalmente entre 80%-90%. En este caso se consideró una eficiencia isoentrópica de 87%, ya que se consideró un compresor tipo scroll que son los compresores más eficientes y silenciosos. Un compresor trabaja generalmente para instalaciones de cámaras frigoríficas de 18 a 20 horas [9], para este caso se considerarán 18 horas de trabajo, ya que la cámara tiene infiltraciones externas mínimas. Se calculó el Coeficiente de Operación (COP) del sistema, esto es la relación entre la carga térmica total del sistema (kW), y la potencia (kW) que se suministra al compresor, el cual está dado por:

$$COP = \frac{Q_{total}}{W_{compresor}} \qquad (19)$$

2) Sistema de refrigeración por absorción.

A diferencia de un ciclo de compresión de vapor en el que el fluido de trabajo es una sustancia pura, en el sistema de absorción se utiliza una mezcla binaria (en algunos puntos bifásica) a diferentes concentraciones.

Este sistema de refrigeración por absorción fue diseñado solo para la cámara de pre enfriamiento, debido a que la cámara de congelación tiene una carga térmica alta y las temperaturas deseadas son muy bajas, al igual que la cámara de almacenamiento, por lo que un sistema por absorción no es recomendado. Las condiciones del sistema son las mismas consideradas para el sistema de compresión de vapores. Se consideró un sistema de absorción de simple efecto regenerativo con NH_3/H_2O, que es una variación al sistema convencional, la única diferencia es la inclusión de un preenfriador entre el evaporador y el absorbedor, ya que representa una mejora en el sistema tradicional sustancial, ya que provee mayores rendimientos energéticos y amplia la capacidad frigorífica del sistema [10]. Debido a esto se necesitará menor energía en el generador y en el sistema de bombeo.

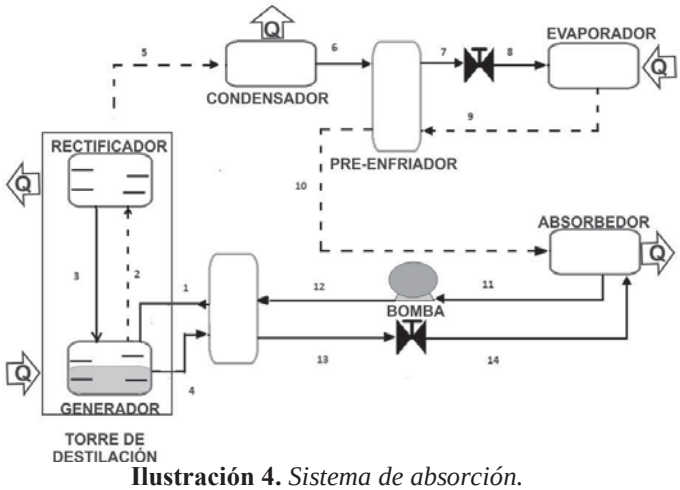


Ilustración 4. *Sistema de absorción.*

Para determinar los estados termodinámicos se utilizó el programa EES (Engineering Equation Solver) ya que permite acceder a las propiedades termodinámicas de la mezcla amoníaco-agua de una manera simple y exacta, comparado con el método gráfico tradicional.

Para la mezcla NH_3/H_2O se introducen dos variables, "x" que es la fracción másica de amoníaco, esta debe encontrarse entre 0 y 1, y "Qu" que es la calidad, asume que Qu = 0 cuando está en estado de líquido saturado, Qu = 1 para vapor saturado, Qu = -0.01 indica estado de subenfriamiento y Qu = 1.01 indica estado se sobrecalentamiento.

Tabla 9. Estados termodinámicos del sistema de absorción por simple efecto regenerativo.

	Temperatura (°C)	Presión (kPa)	Entalpía (kJ/kg)	Concentración (kg NH3/kg mezcla)	Flujo másico (kg/s)
Estado 1	90.6	1577	193	0.465	0.06707
Estado 2	88.9	1577	1459	0.9794	0.01511
Estado 3	88.9	1577	163.7	0.465	0.000580
Estado 4	120	1577	332.5	0.3171	0.05254
Estado 5	40.5	1577	1293	1	0.01453
Estado 6	40.5	1577	193.5	1	0.01453
Estado 7	22.2	1577	104.3	1	0.01453
Estado 8	0.1	429.6	104.3	1	0.01453
Estado 9	0	429.6	1268	1	0.01453
Estado 10	36.4	429.6	1358	1	0.01453
Estado 11	40.5	429.6	-57.61	0.465	0.06707
Estado 12	40.7	1577	-55.98	0.465	0.06707
Estado 13	48.9	1577	14.73	0.3171	0.05254
Estado 14	49.1	429.6	14.73	0.3171	0.05254

Para calcularlos requerimientos energéticos del sistema ser realiza un análisis en los componentes del sistema involucrados.

Evaporador: el flujo másico a la entrada y a la salida del evaporador es el mismo, en este dispositivo ocurre un cambio de fase, el calor extraído de la cámara frigorífica estará dado por el flujo másico de refrigerante multiplicado por la diferencia de entalpías a la entrada y a la salida.

$$\dot{m}_8 = \dot{m}_9 \quad (20)$$

$$\dot{m}_8 x_8 = \dot{m}_9 x_9 \quad (21)$$

$$Q_{evaporador} = \dot{m}_9 (h_9 - h_8) \quad (22)$$

Torre de destilación: está divida en dos secciones principales, la de generación donde se produce el empobrecimiento de la solución suministrada en la zona de alimentación y la sección de rectificación donde mediante la interacción entre el reflujo y los vapores ascendentes es posible purificar el vapor de amoníaco. Sin embargo en un enfoque global tanto el generador como el rectificador se relacionan mediante el siguiente balance másico:

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_4 - \dot{m}_5 = 0 \quad (23)$$

$$\dot{m}_1 x_1 - \dot{m}_4 x_4 - \dot{m}_5 x_5 = 0 \quad (24)$$

Absorbedor: En este dispositivo ocurre la transferencia simultánea de calor y masa, la cual permite que el vapor de amoníaco proveniente del evaporador sea incorporado a la solución líquida (con bajo contenido en amoniaco) procedente del generador, a fin de generar una solución enriquecida en amoniaco y proceder a su reutilización

Preenfriador: la implementación de este dispositivo permite la transferencia del calor de la corriente líquida que sale del condensador y transferirla a la corriente gaseosa que sale del evaporador. Esto permite que el sistema tenga un mejor aprovechamiento energético. Se contempla una eficacia del 90% en este dispositivo.

Válvulas de expansión: en este componente ocurre la reducción de la presión del fluido. El proceso se considera adiabático. La concentración y la entalpia del fluido es la misma antes y después del proceso de expansión, mientras que la presión antes de ingresar a la válvula se encuentra en la zona de alta y a la salida se posiciona en la zona de baja.

Bomba: este componente permite llevar el fluido proveniente del absorbedor y bombearlo a la zona de alimentación de la torre de destilación aumentando su

presión. Se considera una eficiencia isoentrópica de la bomba del 85%.

Intercambiador de calor: en este dispositivo ocurre la transferencia de calor el flujo que abandona el generadora al flujo que deja el absorbedor que es impulsado por la bomba.

C. *Dimensionamiento fotovoltaico para los sistemas convencionales*

Seleccionar los paneles fotovoltaicos a utilizar es un punto de suma importancia, ya que se habla de una inversión importante donde se busca disminuir sus costos de la electricidad a largo plazo. Para comparar las diferentes ofertas brindadas en el mercado es importante tomar en cuenta muchos aspectos como:

- Potencia nominal del módulo solar: es la potencia máxima alcanzada por el panel solar.
- Tolerancia de potencia: es el margen de tolerancia que los fabricantes utilizan entre la potencia nominal y la real del módulo solar.
- Número de horas sol promedio anual del sitio donde se instalara el sistema solar
- Coeficiente de temperatura de acuerdo a la ficha técnica: Porcentaje de pérdida por cada grado arriba de la temperatura máxima que soporta el panel antes de desarrollar una caída de potencia después de los 25 °C. Entre mayor sea el coeficiente de temperatura producirá menos energía en meses calurosos.

VII. RESULTADOS DEL DISEÑO Y ANÁLISIS ENERGÉTICO.

A. *Carga térmica.*

Se realizaron los cálculos para las temperaturas mínimas y máximas mensuales registradas por la NASA en los últimos 22 años, y se tomaron los valores máximos de cada cámara para calcular el consumo energético máximo de cada una de las cámaras.

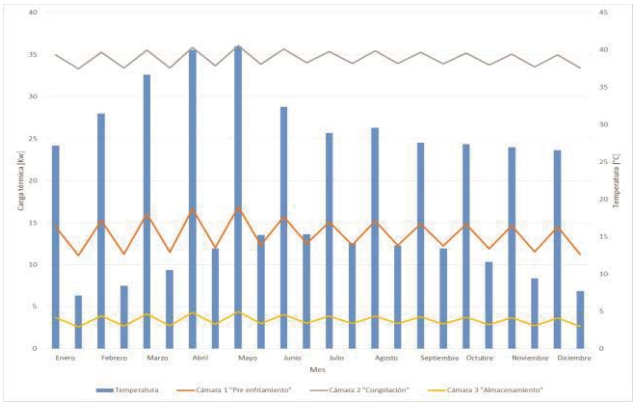


Ilustración 5. *Carga térmica.*

En la gráfica se puede observar que en el mes de mayo se obtienen los valores máximos de carga térmica a refrigerar para las tres cámaras, estos son los valores que se utilizaron para calcular el trabajo del compresor, para los sistemas convencionales, así como la energía térmica en el generador para el sistema de absorción.

B. *Diseño del Sistema fotovoltaico.*

Para este proyecto se seleccionaron paneles solares con las características que se detallan en la tabla 10, para realizar el dimensionamiento del sistema fotovoltaico se tomaron en cuenta los datos obtenidos por la NASA para el valor del promedio anual de radiación directa normal para el municipio de el municipio de Lagos de Moreno, que es de 6.6 kWh/m^2 al día. Se tomó en cuenta una radiación de 1.0 kW/m^2 al día en la superficie terrestre.

Tabla 10. Características técnicas del panel.

Fabricante	ET solar
Tipo	Policristalino
Potencia máxima	335 W
Tolerancia potencia	-5 W/+7.2 W
Eficiencia	17.26%
Cof. Temp. Max.	-0.31%/°C
Área del panel	1.62 m^2

De este modo tenemos que:

Recurso solar= (6.6 kWh/m^2)/(1.0 kW/m^2)= 6.6 horas (25)
Energía panel= Potencia del panel * recurso solar (26)

$$No.paneles = \frac{Energía eléctrica\ necesaria}{Energía\ por\ panel} \quad (27)$$

En la tabla 11 se muestran los requerimientos de páneles fotovoltaicos para alimentar las cámaras frigoríficas suponiendo que todas funcionan con el sistema convencional de refrigeración, tomando en cuenta la potencia necesitada en el compresor, así como las características de los páneles

Tabla 11. Dimensionamiento fotovoltaico.

	Energía eléctrica necesaria	**Energía por panel**	**Número de paneles**	**Superficie de instalación**
Cámara de pre enfriamiento*	78.048 kWh	2.211 KWh	35	56.7 m2
Cámara de congelación	292.71 kWh	2.211 KWh	132	213.84 m2
Cámara de almacenamiento	36.88 kWh	2.211 KWh	16	25.92 m2

*Datos si de considerara un sistema de refrigeración convencional.

C. *Sistema de absorción.*

En el sistema de absorción se obtuvieron los diferentes flujos de calor: $Q_{condensador}$, $Q_{evaporador}$, $Q_{absorbedor}$, $Q_{generador}$, $Q_{rectificador}$ y el trabajo del compresor $W_{compresor}$, mediante un balance energético y másico en cada uno de estos componentes, utilizando la siguiente expresión:

$$Q = \sum m_{entrada} h_{entrada} - \sum m_{salida} h_{salida} \quad (28)$$

Utilizando los valores obtenidos en cada uno de los estados del sistema:

Tabla 12. Resultados del análisis energético.

W_{bomba}	0.75795 kW
$Q_{generador}$	26.475453 kW

$Q_{condensador}$	-13.956065 kW
$Q_{evaporador}$	16.908561 kW
$Q_{absorbedor}$	-23.4251069 kW
$Q_{rectificador}$	-14.21135 kW

Los valores negativos indican la potencia que sale del sistema, y los valores positivos la potencia que entra. La suma de estos será igual a 0, cumpliendo con la ley de conservación de energía. Con estos resultados se puede calcular el COP del sistema:

$$COP = \frac{Q_{evaporador}}{Q_{generador} + W_{bomba}} = 0.6208 \quad (29)$$

El COP del sistema de compresión de vapor es poco más de seis veces mayor al COP del sistema de absorción, sin embargo la energía se proveerá de energía solar, y en este contexto el COP del sistema es aceptable.

D. Sistema de solar térmico para el sistema de absorción.

Es importante tomar en cuenta que en este tipo de sistemas necesita existir una reserva de energía, ya que existen horas sin luz solar en el día, en las cuales no se podrá obtener energía solar. En este proyecto se tomó en cuenta un promedio de luz solar diaria de 12.05, de acuerdo a datos de la NASA. Con el calor conocido que debe proporcionar el generador, y suponiendo una eficiencia del 90% del intercambiador de calor, se puede calcular el calor cedido al sistema. El sistema funcionará con agua y si se propone que en la entrada al intercambiador de calor existe vapor sobre calentado T = 130°C, P = 101kPa y a la salida, líquido saturado, T = 99.97°C, P = 101kPa, se puede obtener cada una de las entalpías. La masa en kilogramos de agua a tener disponible se obtiene como:

$$\dot{m} = \frac{Q_{cedido}}{\Delta h} = 0.01269\ kg/s \quad (30)$$

Tomando en cuenta que las horas en las que no se tendrá luz solar son 11.95, el valor de la masa total de H_2O a almacenar son 545.92 kg. Con los valores de T = 130°C y P= 101 kPa podemos obtener el volumen específico, v= 1.084 m^3/kg, y así obtener el volumen que se debe acumular V = 1004.66 m^3.

La energía total necesaria de los colectores solares es la suma de la energía transferida por el fluido más las pérdidas de energía por transferencia de calor en el tanque de almacenamiento, por lo que se calcula el área mínima del tanque.

$$A = \frac{\pi D^2}{2} + \frac{4 \cdot Volumen}{D} \quad (31)$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot Volumen}{\pi}} = 10.85m \quad (32)$$

Se considera que las pérdidas por las tuberías son despreciables y solo se consideran las pérdidas que ocurren en el tanque de acumulación. La parte inferior del tanque se considera aislada, mientras que el área restante se aísla con lana de vidrio, k= 0.036 W/mK, con un espesor de 15 cm.

Considerando un promedio de T_{amb} = 21.47°C, A_{total} = 310.17 m^2, el calor por pérdidas será:

$$Q_{perdidas} = \frac{k}{e}\Delta T \cdot A_{total} = 9.641\ kW \quad (33)$$

El calor total suministrado por los colectores solares será:

$$Q_{total} = Q_{cedido} + Q_{pérdidas} = 39.057\ kW \quad (34)$$

Se consideran las 12.05 horas de sol a día, por lo tanto la energía será de 470.63 kWh/día.

En este cálculo se hacen estimaciones sobre colectores cilindro-parabólicos con las siguientes características:

Tabla 13. Características de los colectores.

Área colectora (m^2)	Ancho apertura (m)	Largo (m)	Eficiencia	Espejos
54	2,5	27.2	62.347%	Vidrio templado

Con la eficiencia del colector y la radiación de la localidad (6.6 kWh/m^2/día) se puede estimar la superficie colectora requerida para poder hacer funcionar el sistema:

$$\left(6.6\frac{kWh}{m^2}\right).6234 = 4.114\frac{kWh}{m^2} \quad (35)$$

$$\frac{470.63\ kWh}{4.114\frac{kWh}{m^2}} = 114\ m^2 \quad (36)$$

E. Energía suministrada y requerida por las cámaras.

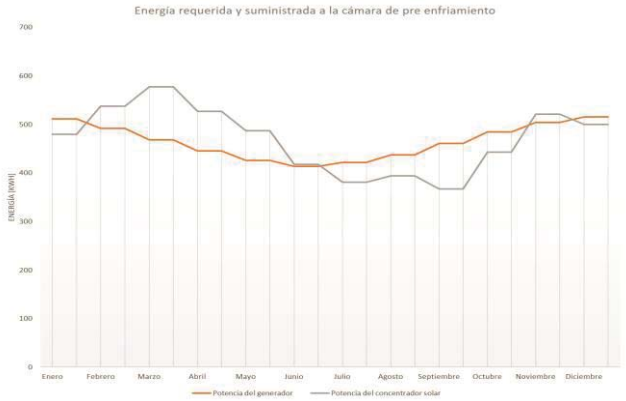


Ilustración 2. *Energía requerida y suministrada a la cámara de pre enfriamiento.*

Para el caso de la cámara de pre enfriamiento, la energía suministrada es energía solar térmica, se puede observar en la Ilustración 6 las necesidades de energía térmica en el generador, y la energía proporcionada por los colectores solares.



Ilustración 3. *Energía requerida y suministrada a la cámara de pre enfriamiento.*

En la Ilustración 7 se muestra el comportamiento de la energía proporcionada por los paneles fotovoltaicos, comparada con la energía necesaria en el compresor del sistema.



Ilustración 4. *Energía requerida y suministrada a la cámara de pre enfriamiento.*

En la cámara de almacenamiento las necesidades energéticas del compresor son mucho menores que en las anteriores, debido a que las cargas térmicas del producto son mínimas, sin embargo el comportamiento de la energía suministrada por los páneles solares es muy similar al de la cámara de congelación, ya que obedece a las mismas variables.

VIII. CONCLUISONES Y DISCUSIÓN

En este trabajo se pueden visualizar las ventajas de la implementación de sistemas de refrigeración alternativos a cámaras frigoríficas, aunque estos sistemas se encuentren limitados por las condiciones de trabajo, es importante analizarlos y considerarlos.

En los resultados se puede observar que en algunos meses del año la energía provista por el sistema de colectores solares no es suficiente a la requerida por la cámara de pre-enfriamiento, sin embargo es importante considerar que las cargas térmicas se calcularon para los casos en que éstas son las máximas posibles, por ello aunque existen diferencias en la energía suministrada y requerida se puede considerar el diseño como aceptable.

Del mismo modo se considera una interconexión a la red eléctrica, el cual puede ofrecer un respaldo cuando la energía provista por los páneles solares no sea suficiente para abastecer las necesidades de enfriamiento de las últimas dos cámaras.

Considerando que el trabajo de la bomba en el sistema de absorción es mínimo, comparado con el trabajo de un compresor, y tomando en cuenta que este puede ser suministrado por la red eléctrica, mediante la implementación del sistema de absorción en la primera cámara, se produce una reducción del 20.23% de los requerimientos de paneles solares para la serie de cámaras frigoríficas, lo cual significa un gran ahorro energético.

El sistema frigorífico que se presenta en este trabajo es un diseño en desarrollo, y por consiguiente está sujeto a cambios y modificaciones que permitan hacerlo factible y viable económicamente, el contar con un diseño eficiente y confiable del sistema impactaría positivamente en el uso de la energía solar como fuente generadora de frio, reduciendo los costos asociados al suministro de energía eléctrica y cuidando el ambiente.

IX. REFERENCIAS

[1] Garcia, M. O. (2014). “Efecto del tiempo de maduración sobre la calidad organoléptica de la carne de vacuno”. *Tecnología Agroalimentaria*, 45-52.
[2] CARRIÓN, A. F. (2006). “Efecto del período de espera, previo a la refrigeración de la canal de res, sobre sus características postmortem”. Honduras.
[3]UNION GANADERA REGIONAL DE JALISCO (2012). “Producción”. México.
[4] SEMAER. (2016). “Energía Solar en México”. México.
[5] CENGEL, Y. & BOLES, M. (2001). “Termodinámica”. México.
[6] PROTECTION, A. A. (2012). “Manual on meat cold store operation and management”.
[7] FRIGUS BOHN. (2014). “Manual de Ingeniería”.
[8] ISLAS, A. (2009). “Cálculo y selección de los equipos de refrigeración para un espacio que servirá para refrigerar leche, localizado en Tlalnepantla Edo. de México”.
[9] SÁNCHEZ, T (2009). “Ingeniería del frío: teoría y práctica”. España.
[10] GONZÁLEZ, I- (2014). “Análisis exergético del sistema por absorción regenerativo NH3H2O”. México

Estudio cinético de la degradación fotosonocatalítica de Rodamina utilizando catalizadores a base de TiO_2 (TiO_2 DP-25 y TiO_2-ZrO_2)

*C. Alvarado Camacho[a], R. S. Ruiz Martinez[a], C. O. Castillo Araiza[a]**
Departamento de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Ciudad de México, México
*coca@xanum.uam.mx

***Resumen*— En este proyecto de investigación se estudió la degradación de los colorantes Rodamina B e Índigo Carmín en una solución acuosa, por medio de fotocatálisis, sonocatálisis y su sinergia utilizando un catalizador comercial Degussa P25 (DP-25) y un catalizador sintetizado con TiO_2/ZrO_2. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores utilizando distintas técnicas de caracterización. En los sistemas experimentales implementados, se estudió la influencia de la masa de catalizador, del pH y de la concentración de H_2O_2. A partir de estos resultados se determinaron las condiciones óptimas de operación, y a dichas condiciones se llevó a cabo el estudio entre la sinergia entre ambos procesos. Aunado a esto se cuantificaron las concentraciones de colorantes, y de compuestos intermediarios y mineralizados. Se demostró que utilizando la combinación entre los procesos fotocatalítico y sonocatalítico, se obtiene un efecto sinérgico, en el cual se obtienen tasas de degradación mayores que utilizando cada proceso por separado. Por lo cual la sinergia aparenta ser la mejor tecnología para la degradación de ambos colorantes.**

***Keywords*—Fotocatálisis; Sonocatálisis; Sinergia.**

I. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso indispensable en nuestro planeta y uno de los problemas de contaminación ambiental más alarmantes son las aguas residuales. La calidad del agua del ambiente se deteriora con el aumento de las actividades de la población y de la industria en las zonas urbanas [1]. Dentro de las aguas residuales, la remoción de colorantes se ha vuelto uno de los mayores problemas en la contaminación de agua, debido a que gran cantidad de industrias utilizan estos compuestos altamente refractarios y difíciles de tratar por métodos comúnmente utilizados en la industria textil. Para la mineralización de estas moléculas refractarias, en los últimos años la industria y la academia se han interesado en los llamados procesos de oxidación avanzada (POA). Los POA se basan en la formación de radicales •OH. Estos radicales son especies muy reactivas con alto poder oxidante y atacan a la mayoría de las moléculas orgánicas. Sin embargo, con el objetivo de incrementar las tasas de degradación, algunas investigaciones se han centrado en el uso simultaneo de diversos POA con el afán de solventar las desventajas de los procesos operando individualmente, algunos de estos procesos son la fotólisis y sonólisis asistidas con un metal semiconductor. Algunas ventajas que presentan estos procesos sobre otros, son: para Fotocatálisis: a) mineralización de contaminantes altamente refractarios a CO_2 y H_2O, b) costos de instalación y operación bajos, incluso a nivel industrial, debido al uso de luz visible solar o luz UV cercana, c) el uso de temperatura y presión moderadas, y las ventajas de la Sonocatálisis d) regeneración de superficie catalítica, e) aumento en la transferencia de materia [2-14].

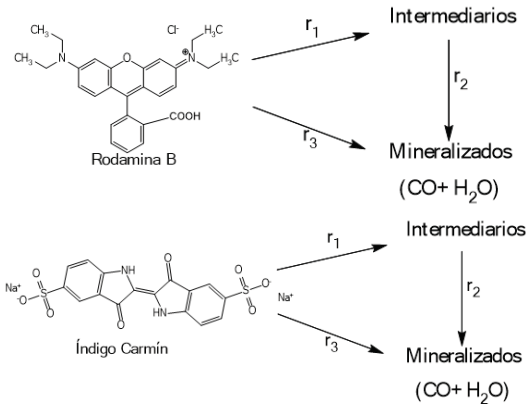


Figura .1.- Esquema cinético de reacción triangular para la degradación de colorantes, a) Rodamina B Y b) Índigo Carmín.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizaron experimentos para diferentes estrategias de tratamiento, primero se estudió la influencia de la masa del catalizador (0 - 1 g / L), el pH (2.5 - 11) y la concentración de H_2O_2 (0-20 mmol / L) para los procesos fotocatalítico y sonocatalítico. A partir de estos resultados se determinaron las condiciones operativas óptimas, y a estas condiciones se llevó a cabo el estudio con la combinación de ultrasonido y irradiación ultravioleta. Además, utilizando los tres procesos mencionados anteriormente, se estudió el comportamiento de

la degradación simultánea de los dos colorantes. Los colorantes utilizados fueron Rodamina B (Sigma Aldrich, 97%) e Índigo Carmín (HYCEL), y los catalizadores utilizados fueron el catalizador comercial Degussa P-25 y un catalizador sintetizado de TiO_2 / ZrO_2. Se prepararon soluciones acuosas utilizando agua desionizada. El sistema consiste en dos reactores conectados en serie y con recirculación, el primer reactor es un fotorreactor anular, en el que una lámpara UV de 10 W es responsable de proporcionar la irradiación ultravioleta, el segundo reactor, es un sonoreactor, en el que el ultrasonido lo suministra un Sonicador de la marca ULTRASONIC PROCESOR, y tiene una potencia de 500 W con una frecuencia de 20 KHz a 50 KHz. Con el fin de mantener el sistema a temperatura ambiente, el sonoreactor se enfrió por circulación de agua, la capacidad de los reactores es de 220 ml cada una. Para realizar los experimentos de fotocatálisis, el sonicador permanece apagado y la lámpara UV está encendida, para los experimentos de sonolisis la sonicación permanece encendida y la lámpara UV apagada, y finalmente para los experimentos que combinan fotocatálisis y sonolisis, la lámpara y el sonicador permanecen encendidos. Antes de iniciar la reacción, el sistema se deja agitar en la oscuridad, con el fin de homogeneizar la solución y adsorber el colorante en el catalizador. El tiempo de reacción fue de 120 minutos, el volumen de solución con el que se trabajó fue de 550 ml y las muestras (14 ml) se tomaron a los minutos: 30, 60, 90 y 120, para separar las partículas sólidas de la disolución las muestras se centrifugaron dos veces por 30 minutos. La degradación de las soluciones de colorante resultantes (Abs.max 611 nm para Índigo Carmín y 565 para Rodamina B) se monitorizó usando un espectrofotómetro DR 6000 (Hach Company, Colorado, EE.UU.) para registrar espectros de absorción. Con el fin de determinar la concentración de compuestos intermediarios y mineralizados, se aplicó el método de carbono orgánico total (TOC) según la técnica 10129 desarrollada por HACH con el kit proporcionado por esta técnica, aplicable para el rango de 0,0-20,0 mg / L.

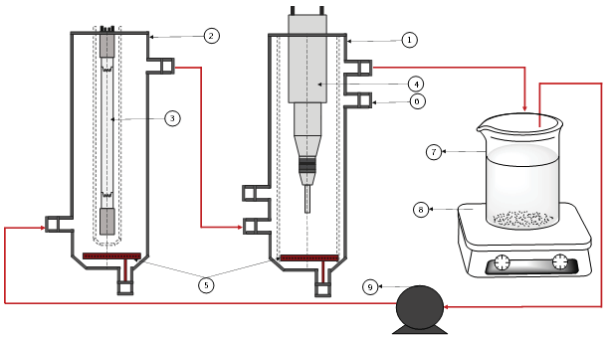


Figura .2.- Representación esquemática del sistema de Fotosono-reacción

El fotosonoreactor está constituido por los reactores sono y fotocatalíticos presentados secciones anteriores, éstos se encuentran conectados en serie utilizando una recirculación, con el objetivo de tener un sistema cerrado. Una representación esquemática del fotosonoreactor se muestra en la Figura 2. Este reactor está constituido por los siguientes componentes: (1) Sonoreactor, (2) Fotoreactor, (3) Lámpara de luz UV, (4) Sonicador, (5) Distribuidores de aire, (6) Chaqueta de enfriamiento (7) Vaso de precipitados con la solución (250mL), (8) Sistema de agitación, (9) Bomba de recirculación.

III. Resultados

Antes de comenzar a dar formato a su documento, le recomendamos escribirlo y guardar su contenido como un documento de texto aparte. Mantenga su texto y archivos de gráficos separados aún después de dar formato a su trabajo. No utilice tabuladores y limite el uso de saltos de línea (Returns) a uno solo después al finalizar cada párrafo. No incluya ningún tipo de numeración de página en el documento. No numere los encabezados dentro del texto, la plantilla lo hará por usted.

Finalmente, complete el contenido y la organización del documento antes de darle formato. Por favor tome nota de los siguientes puntos cuando haga las correcciones gramaticales y ortográficas:

A. Fotocatálisis

A.1 Efecto de la masa de catalizador

En la Figura 3 se muestra el comportamiento en el proceso de fotodegradación de RB al variar la masa de catalizador utilizando un catalizador comercial, se puede observar claramente que al aumentar la masa de catalizador la velocidad de reacción aumenta hasta alcanzar un máximo en 0.5 g/L (Figura 4.3 b). Se ha observado que cuando se utiliza un exceso de catalizador existe aglomeración de partículas y la actividad catalítica disminuye debido a una no adecuada fotoexcitación de los electrones por una obstrucción de luz visible o UV hacía la superficie catalítica y, por lo tanto, se promueve la disminución de sitios activos disponibles para la mineralización de la molécula contaminante; este tipo de comportamiento es característico en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos y ha sido reportado por diversos autores [15,16,17,18,19,20].

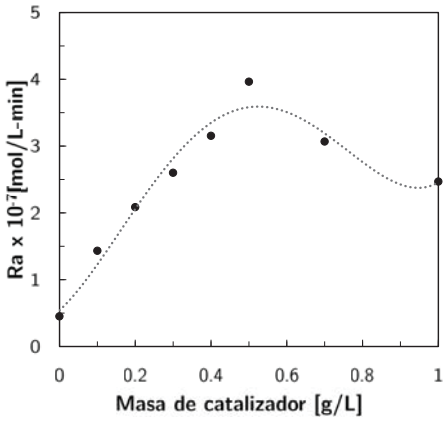


Figura .3.- Variación de Ra en función de la masa de catalizador ($V_{Solución}$=200ml,C_{RB}= 10ppm$_C$, C_{H2O2}=0, pH≈7,Tamb).

A.2 Efecto de la concentración de H_2O_2

En la Figura 4 se muestra el comportamiento en el proceso de fotodegradación de RB al variar la concentración de peróxido de hidrogeno, utilizando un catalizador comercial, se puede observar claramente que la tasa de degradación de RB varía en función de la cantidad de peróxido y alcanza un valor optimo en 5mmol/L. La recombinación de electrones / sitio es un problema en la degradación fotocatalítica en presencia de TiO2, una estrategia para inhibir el proceso de recombinación electrón-sitio es añadir otros aceptores de electrones para la reacción. Cuando está presente a una concentración baja, el peróxido de hidrógeno aumenta la velocidad de degradación, un hecho que podría atribuirse a una captura adecuada de electrones de peróxido de hidrógeno que impide la recombinación de e-y h+ y por lo tanto aumentar las posibilidades de formación de radicales hidroxilo en la superficie del catalizador. Sin embargo, cuando aumenta la concentración de H2O2, el aceptor de electrones reacciona con los radicales hidroxilo, y limita la degradación. Además, el H2O2 puede modificar la superficie de TiO2 y probablemente disminuir su eficiencia fotocatalítica. Por tal motivo es necesario determinar la dosis óptima de dicha variable la cual depende del tipo y la concentración de contaminante a degradar, diversos autores han reportado valores para esta variable en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos [21,22,23, 24, 25].

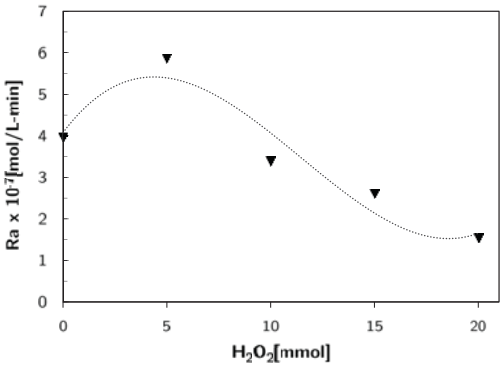


Figura .4.- Variación de Ra en función de la concentración de peróxido de hidrógeno ($V_{Solución}$=200ml, m_{cat} =0.5g/L, C_{RB}= 10ppm$_C$, pH≈7, Tamb).

A.3 Efecto de la variación del pH

Otra de las variables que afecta significativamente la eficiencia del proceso fotocatalítico es el pH, en la Figura 5 se muestra el comportamiento de la degradación de RB al variar dicha variable. Además, se puede observar que la degradación se favorece sobre pH de mayor acidez. La variación de pH puede influir en la adsorción de moléculas de colorante sobre las superficies de TiO_2. Según el punto de carga de TiO_2, su superficie está presumiblemente cargado positivamente en solución ácida y cargada negativamente en solución alcalina. El grado de atracción electrostática o repulsión entre la superficie de la fotocatalizador y las formas iónicas de molécula orgánica puede variar con el cambio en el pH de la solución, lo cual puede resultar en la mejora o la inhibición de la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos en presencia de TiO_2. Para el caso de este sistema se puede suponer que la superficie de TiO_2 se encuentra cargada positivamente y que la RB puede adsorberse en sitios tanto ácidos como básicos, reaccionando en mayor cantidad en los sitios ácidos y presumiblemente en el caso de la solución alcalina sería de esperar que la generación de radicales es mayor debido a la presencia de iones hidroxilo disponibles en la superficie de TiO2.

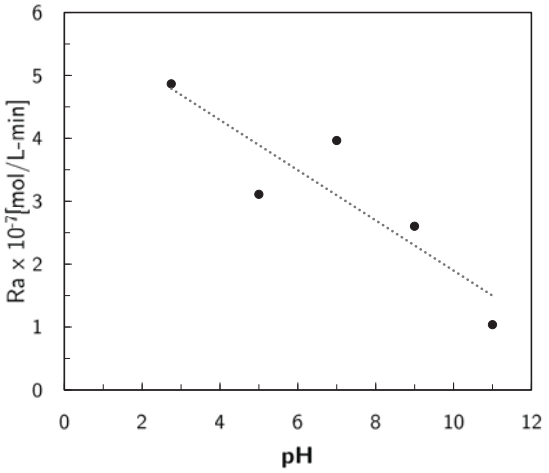


Figura .5.- Variación de Ra en función del pH ($V_{Solución}$=200ml, m_{cat} =0.5g/L, C_{RB}= 10ppm$_C$).

B. Sonocatálisis

B.1 Efecto de la masa de catalizador

En la Figura 6 se muestra el comportamiento en el perfil de sonodegradación de RB utilizando un catalizador comercial y modificando la cantidad de catalizador agregado al sistema. Al igual que en el proceso fotocatalítico la degradación aumenta con el aumento de la carga del catalizador y alcanza un rango óptimo. Más allá de este óptimo, la degradación se ralentiza y a partir de entonces permanece más o menos constante o incluso disminuye. El aumento en la eficiencia de degradación al incrementar la masa de catalizador se atribuye al aumento del número de sitios catalíticos, a una mayor producción de radicales y una interacción más eficaz con el medio. La adición de la cantidad apropiada de partículas de catalizador en la solución proporciona más sitios de nucleación para las burbujas de cavitación en su superficie. Esto dará lugar a disminución de los umbrales de cavitación responsables del aumento en el número de burbujas cuando el líquido se irradia por US. El incremento en el número de burbujas de cavitación incrementa la pirolisis del agua y por tanto la degradación sonocatalítica de RB. Cualquier aumento adicional en la concentración de catalizador más allá del óptimo sólo se traducirá en una aglomeración de partículas limitando así el número de sitios activos sobre la superficie. Además, una mayor concentración de las partículas en suspensión también puede perturbar la transmisión de los ultrasonidos en un medio acuoso. Por lo tanto, ningún aumento adicional en la degradación del contaminante se observa más allá de la

dosificación óptima, dicho valor óptimo ha sido reportado por algunos autores [26, 27,28].

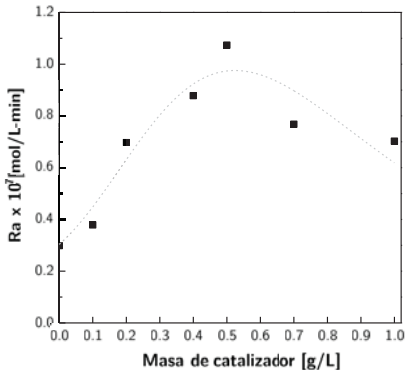


Figura .6.- Variación de Ra en función de la m_{cat} ($V_{Solución}$=200ml,C_{RB}= 10ppm$_C$, CH_2O_2=0, pH≈7)

B.2 Efecto de la concentración de H_2O_2

El peróxido de hidrógeno se puede utilizar como una fuente adicional de radicales hidroxilo para aumentar las tasas globales de degradación. En la Figura 7 se estudió el efecto ocasionado en la degradación ultrasónica de RB en presencia de diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno que van desde 0 a 20 mmol / L. En presencia de ultrasonidos, el peróxido de hidrógeno se descompone fácilmente en radicales hidroxilo. Los resultados muestran que la tasa de eliminación aumenta con un aumento en la concentración de H_2O_2 hasta el rango estudiado de 20mmol/ L. El aumento en la velocidad de degradación sonoquímica se atribuye a la formación de más radicales hidroxilo a partir de la descomposición del peróxido de hidrógeno. En la literatura se reporta una disminución en la tasa de degradación en presencia de altas concentraciones de H_2O_2 y se sugiere que este fenómeno es causado por un aumento en el nivel de captación de radicales hidroxilo por H_2O_2, es decir el H_2O_2 reacciona con radicales hidroxilo, produciendo grupos que no favorecen la degradación del colorante [28,29], sin embargo en este estudio no se percibe ese efecto en el rango estudiado.

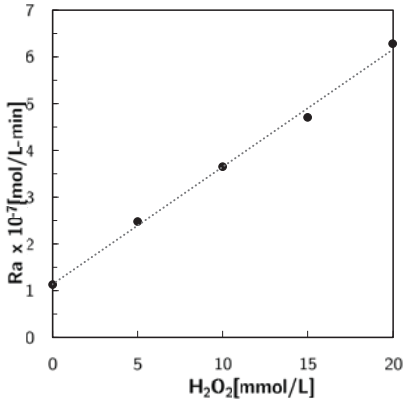


Figura .7.- Variación de la concentración de H_2O_2 en función de Ra ($V_{Solución}$=200ml, m_{cat} =0.5g/L, C_{RB}= 10ppm$_C$, pH≈7).

B.3 Efecto de la variación del pH

Otro parámetro importante que afecta el proceso de degradación es el pH. Se investigó el efecto de los valores de pH inicial para la concentración de 10 ppm de RB a diferentes pH en el intervalo 2.5 a 11. En la Figura 8 se muestran los resultados del efecto del pH sobre la degradación sonoquímica de rodamina B y se puede observar que la degradación se ha favorece a valores de pH más bajos. El efecto observado puede atribuirse al hecho de que el potencial de oxidación de los radicales libres y H2O2 es mayor en medio ácido que en condiciones básicas. Por lo tanto, la tasa de eliminación de rodamina B se incrementa con una disminución en el pH. Para la sonicación, muchos investigadores han encontrado que una disminución en el pH de la solución conlleva aumentos de las tasas de degradación sonoquímica [30].

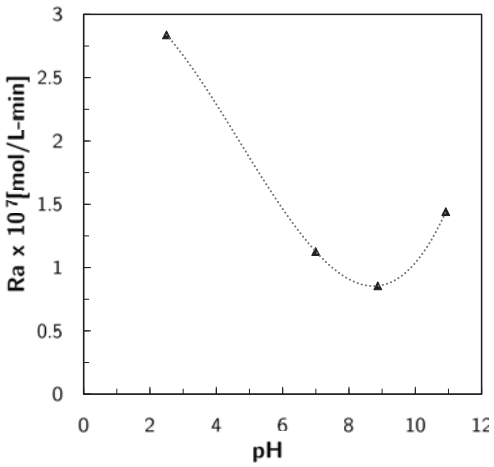


Figura .8.- Variación de Ra en función del pH (VSolución=200ml, mcat =0.5g/L, CRB= 10ppm$_C$).

Al llevar a cabo los experimentos para foto y sono degradación se obtuvieron las siguientes condiciones de operación óptimas: mcat= 0.5 g/L, pH=ácido, y la variable que difirió de los dos procesos fue la concentración de peróxido para fotodegradación fue CH_2O_2=5mmol/L y para sonodegradación fue CH_2O_2=20mmol/L, por tal motivo al hacer la sinergia entre las dos tecnologías se utilizaron las dos concentraciones de peróxido, y los resultados arrojaron un mayor incremento en la degradación utilizando CH_2O_2=5mmol/L. Luego se procedió a realizar la comparación entre ambas tecnologías y su sinergia, a continuación de muestran los resultados.

C. FOTOSONOCATÁLISIS

En la Figura 9 a) se muestra % de Degradación de RB utilizando las dos tecnologías mencionadas anteriormente y su sinergia, se puede observar que el % de remoción va aumentando en el siguiente orden sonocatálisis<fotocatálisis<sinergia, mientras que en la Figura 9 b) se compara la suma de las dos tecnologías

(fotocatálisis+sonocátalisis) vs la sinergia entre ambas, para la oxidación fotocatalítica, se puede decir que los sitios activos son bloqueados por el contaminante o sus productos de degradación intermedia y esto resulta en disminución sustancial en la cuantía de los radicales libres generados en el sistema y por lo tanto las tasas de degradación. Para la operación combinada los resultados observados indican un interesante efecto sinérgico, el grado de degradación observado es aproximadamente 50%, que es mayor en comparación a la suma de los métodos individuales. Así, la técnica combinada es capaz de eliminar los inconvenientes asociados con la operación de cada tecnología por separado, tales como limitaciones de transferencia de masa [59, 60] o la desactivación del catalizador y el resultado en general produce altos grados de degradación. Otro fenómeno que contribuiría a incrementar las tasas de degradación es la fragmentación del solido en partículas más finas que generaría mayor superficie específica. La turbulencia generada debido a los eventos de cavitación aumenta la velocidad de reacción fotocatalítica debido a la eliminación de las limitaciones de transferencia de masa entre la fase de solución y la superficie de fotocatalizador. Los efectos de turbulencia también ayudan a evitar el bloqueo de sitios activos por medio de la regeneración de la superficie catalítica del sólido, es decir, una limpieza continua de la superfice de fotocatalizador.

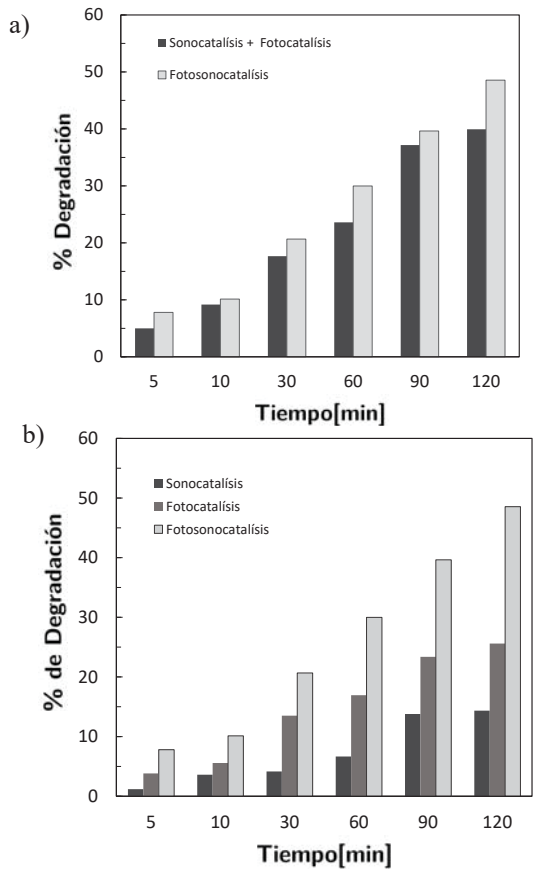


Figura .9.- Comparación entre las distintas tecnologías, fotocatálisis, sonocatálisis y el efecto de la sinergia de ambas (Vsolución=550ml, mcat=0.5 g/L, CRB ≈10 ppmC, CH2O2=5mmol/L, pH=7, DP-25).

Diversos autores han encontrado efectos sinérgicos al combinar estás dos tecnologías [31,32]. En la Fig. 10 se puede observar un factor X que cuantifica el efecto sinérgico de los dos procesos. Si X es igual a 1, el efecto de la combinación de los dos métodos es el igual que la suma de las tecnologías utilizadas por separado; si X es mayor o menor que 1, el efecto es sinérgico o antagónico, respectivamente. La Figura 10 muestra los valores de X en un intervalo de 0 a 2 horas, se puede observar un efecto sinérgico en ese lapso de tiempo, y al obtener un promedio en los distintos tiempos resulta una mejora de alrededor del 23% con respecto a utilizar los procesos individualmente.

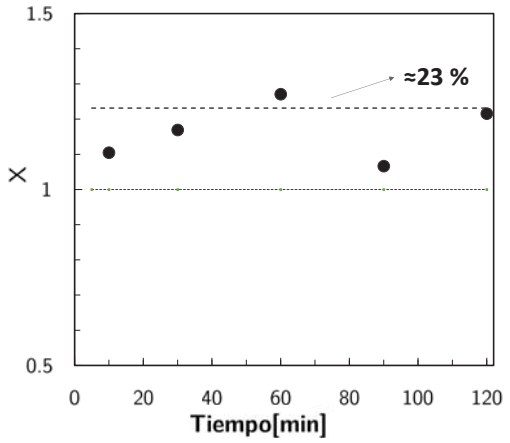


Figura .10.- Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatálisis y sonocatálisis.

En la Figura 11 se pueden observar los perfiles de producción de los compuestos mineralizados e intermediarios para los distintos procesos, al igual que en Figuras anteriores, se ve claramente el efecto sinérgico de los dos procesos, ya que se producen mayor cantidad de dichos compuestos.

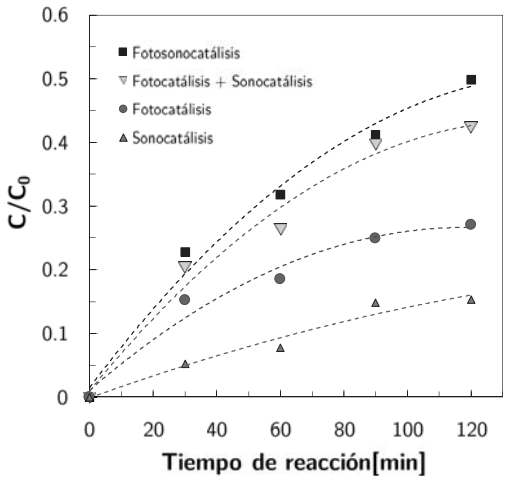


Figura .11.- Cuantificación del efecto sinérgico entre fotocatálisis y sonocatálisis, mineralizados + intermediarios..

Por último se realizó la comparación entre el catalizador comercial Degussa P25 y tres catalizadores a base de TiO_2/ZrO_2, para conocer que catalizador es el más eficiente, se realizó un análisis con respecto a la velocidad de reacción Rodamina B. En la figura 12 el eje de la derecha corresponde al TiO_2 DP-25 mientras que el de la izquierda a los catalizadores sintetizados. Se puede observar que la velocidad de reacción para los catalizadores sintetizados (TiO_2/ZrO_2), es más rápida comparada con la de TiO_2 DP-25. Con respecto a cada catalizador sintetizado, el catalizador con composición 70/30 resulto ser el más eficiente, como se puede observar en las figuras su velocidad de reacción inicial es mayor que la de los otros dos, este comportamiento sucede para la degradación de los dos colorantes.

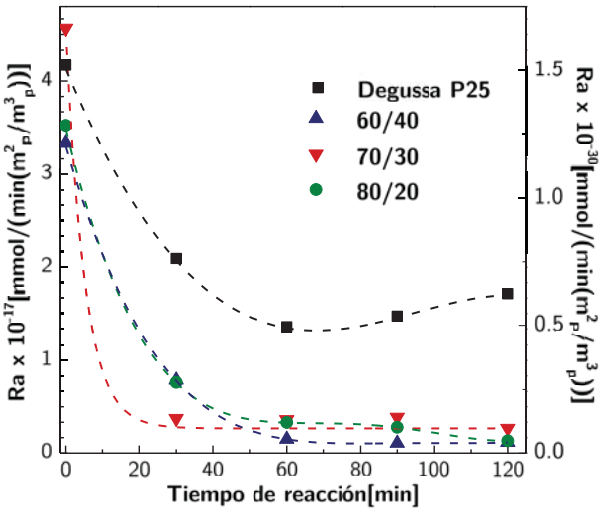


Figura 12.- Evaluación de catalizadores sintetizados con respecto a la velocidad de reacción de la Rodamina B, Fotosonocatálisis

IV. Conclusiones

En este trabajo se estudió la degradación de Rodamina B e Índigo Carmín bajo distintas condiciones de operación utilizando catalizadores a base de TiO_2. Se logró diseñar, construir y poner en marcha sistemas de reacción para la degradación de moléculas refractarias a nivel laboratorio. Además, se llevó a cabo la evaluación de los catalizadores, y se consiguió determinar las condiciones óptimas de operación para los procesos fotocatalítico, sonocatalítico y la sinergía entre ambos. Se demostró que utilizando la combinación entre los procesos fotocatalítico y sonocatalítico, se obtiene un efecto sinérgico, en el cual se obtienen tasas de degradación mayores que utilizando cada proceso por separado. Por lo cual la sinergia aparenta ser la mejor tecnología para la degradación de ambos colorantes.

Referencias

[1] Tsuzuki Yoshiaki, Pollutant Discharge and Water Quality in Urbanisation, SpringerBriefs in Water Science and Technology, 2014.J. Clerk Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, 3rd ed., vol. 2. Oxford: Clarendon, 1892, pp.68-73.

[2] Laine, D.F., Cheng, I.F., The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. Microchemical Journal, Vol. 85, Pages 183-193, 2007.

[3] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. Advances in Environmental Research, Vol. 8, Pages 553-597, 2004.

[4] Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Hoai, B.T., Lachheb, H., Puzenat, E., Guillard, C., Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. Journal of Hazardous Materials, Vol. 146, Pages 624-629, 2007.

[5] Aimin, W., Chun H., Jiuhui Q., Min Y., Huijuan L., Jia R., Rong Q., Jingfang S., Phototransformation of nitrobenzene in the Songhua River: Kinetics and photoproduct analysis. Journal of Environmental Sciences, Vol. 20, Pages 787-795, 2008.

[6] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. Advances in Environmental Research, Vol. 8, Pages 501-551, 2004.

[7] García Einschlag F. S., Lopez J., Carlos L., Capparelli A. L., Braun A. M., Oliveros E., Evaluation of the efficiency of photodegradation of nitroaromatics applying the UV/H2O2 technique. Environmental Science & Technology, Vol. 36, Pages 3936-3944, 2002.

[8] Akbarzadeh R., Umbarkar S. B., Sonawane R.C., Takle S., Dongare M. K., Vanadia–titania thin films for photocatalytic degradation of formaldehyde in sunlight. Applied Catalysis A: General, Vol. 374, Pages 103-109, 2010.

[9] Bhatkhandea, D.S., Pangarkara V. G., Beenackers A. A. C. M., Photocatalytic degradation of nitrobenzene using titanium dioxide and concentrated solar radiation: chemical effects and scaleup. Water Research, Vol. 37, Pages 1223-1230, 2003.

[10] Schmidt, A., Butte, W., "Photocatalytic degradation of reduction products of 2,4,6,-trinitrotolueno (TNT). Chemosphere, Vol. 38(6), Pages 1293-1298, 1999.

[11] Son H. S., Lee S. J., Cho I. H., Zoh K. D., Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO2 photocatalysis. Chemosphere, Vol. 57, Pages 309-317, 2004.

[12] Rauf, M.A.A., S., Review. Radiation induced degradation of dyes—An overview. Journal of Hazardous Materials, Vol. 166, Pages 6-16, 2009.

[13] Za-Da Meng, Lei Zhu, Jong-Geun Choi, Chong Yeun Park, Won-Chun Oh, Sonocatalytic degradation of Rhodamine B in the presence of C60 and CdS coupled TiO2 particles. Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 19, Pages 143–150, 2012.

[14] P. Nalini Vijaya Laxmia, P. Sarithaa, N. Rambabua, V. Himabindua, Y. Anjaneyulub, Sonochemical degradation of 2chloro-5methyl phenol assisted by TiO2 and H2O2 . Journal of Hazardous Materials, Vol. 174, Pages 151–155, 2010.

[15] Falah H. Hussein y Thekra A. Abass, Solar photolysis and photocatalytic. International Journal of Chemical Sciences, Vol. 8(3), Pages 1409-1420, 2010.

[16] Hong Zhao, Suohong Xu, Junbo Zhong, Xinhe Bao, Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO2 suspension systems. Catalysis Today, Vol. 93–95, Pages 857–86, 2004.

[17] LI Yun-cang, ZOU Lin-da, Eric Hu., Photocatalytic degradation of dye effluent by titanium dioxide pillar pellets inaqueous solution. Journal of Environmental Science, Vol. 16, Pages 375-379, 2004

[18] Gercino Cesconetto Netto, Ticiane Sauer, Humberto Jorge José, Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira y Eduardo Humeres, Evaluation of Relative Photonic Efficiency inHeterogeneous Photocatalytic Reactors. Journal of the Air and Waste Management Association, Vol. 54, Pages 77-82, 2004.

[19] Lev Davydov and Panagiotis G. Smirniotis, Quantification of the Primary Processes in Aqueous Heterogeneous Photocatalysis Using Single-Stage Oxidation Reactions. Journal of Catalysis, Vol. 191, Pages 105–115, 2000.

[20] S. Alahiane *, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO2/UV/O2 (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO2/UV/O2). Journal of Materials and Environmental Science, Vol. 4 (2), Pages 239-250, 2013.

[21] Luminita Andronic and Anca Duta, Influence of pH and H2O2 on dyes photodegradation. Physica Status Solidi (c), Vol. 10, Pages 3332–3337, 2008.

[22] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla, Orange II photocatalysis on immobilised TiO2 Effect of the pH and H2O2. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 48 Pages 205–211, 2004.

[23] Yongbing Wang and Chia-Swee Hong, Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2- chlorobiphenyl in aqueous TiO2 suspensions. Water Research, Vol. 33, Pages 2031-2036, 1999.

[24] M. Muruganandham y M. Swaminathan, TiO2–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters. Journal of Hazardous Materials, Vol. 135, Pages 78–86, 2006.

[25] W. Chu, W.K. Choy and T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO2-induced photocatalysis of chlorinated aniline. Journal of Hazardous Materials, Vol. 141, Pages 86–91, 2007.

[26] Kashyap P. Mishra, Parag R. Gogate, Intensification of degradation of aqueous solutions of rhodamine B using sonochemical reactors at operating capacity of 7 L. Journal of Environmental Management, Vol. 92(8), Pages 1972–1977, 2011.

[27] Ahmad Zuhairi Abdullah*, Pang Yean Ling, Heat treatment effects on the characteristics and sonocatalytic performance of TiO2 in the degradation of organic dyes in aqueous solution. Journal of Hazardous Materials, Vol. 173, Pages 159–167, 2010.

[28] Nobuaki Shimizu, Chiaki Ogino, Mahmoud Farshbaf Dadjour, Tomoyuki Murata, Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO2 pellets in water. Ultrasonics Chemistry, Vol. 14(2), Pages 184–190, 2007.

[29] Mahmood Abbasi y Nima Razzaghi Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO2 and H2O2. Journal of Hazardous Materials, Vol. 153, Pages 942–947, 2008.

[30] Kaur S. y Singh V., Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized TiO2. Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 14, Pages 531-537, 2007.

[31] Naomi L. Stock , Julie Peller , K. Vinodgopal and Prashant V. Kamat, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation . Environmental Science andTechnology, Vol. 34 (9), Pages 1747–1750, 2000.

[32] Yi-Chuan Chen, Alexandre V. Vorontsov y Panagiotis G. Smirniotis, Enhanced photocatalytic degradation of dimethyl methylphosphonate in the presence of low-frequency ultrasound .Photochemical & Photobiological Sciences , Vol. 2, Pages 694-698, 2003

Modelado de un reactor de lecho fijo para la obtención de acroleína a partir de glicerina

Sofía Hernández Ramírez; *José Luis Contreras Larios;*
Miguel Ángel Gutiérrez Limón;
Hugo Rodríguez Pérez
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
sofyher89@gmail.com; jlcl@correo.azc.uam.mx;
miguelgul@yahoo.com.mx; hugopayton213@gmail.com

Israel Pala Rosas
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
ipalar@hotmail.com

Resumen— La producción de acroleína se realizó mediante la reacción de deshidratación de glicerina utilizando un catalizador de paladio soportado en zeolita Y intercambiada iónicamente con lantano. Se realizaron experimentos en un reactor diferencial a diferentes temperaturas de reacción y de concentración de glicerina en la alimentación para validar la ecuación de velocidad de reacción de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Se determinaron las constantes de velocidad de reacción y se confirmó que la cinética de reacción de deshidratación de glicerina a acroleína es de primer orden, así como la energía de activación y el factor pre exponencial, basado en la ecuación de Arrhenius.

Utilizando los datos anteriores, se desarrolló un modelo bidimensional que permite calcular los perfiles de conversión y temperatura en cualquier punto de un reactor de lecho empacado, siendo las ecuaciones parciales de balance de energía y masa en estado estacionario las que rigen el modelado del reactor de lecho fijo. Estas ecuaciones se resolvieron por el método de elemento finito utilizando COMSOL Multiphysicis 5.2a.

Keywords— glicerina; acroleína; Pd/zeolita-Y-La; reactor; modelo

I. INTRODUCCIÓN

El fuerte aumento de producción de biodiesel ha llevado a la abundancia y al bajo valor de la glicerina siendo el subproducto del proceso de transesterificación de triglicéridos. El glicerol bruto de la industria del biodiesel ha alcanzado precios muy bajos, tales como 44 US$·ton^{-1} en 2012, por lo cual, para la industria el desarrollo de nuevos usos para la glicerina se ha convertido en un tema importante para los aspectos financieros y ambientales [1, 2].

En particular, la deshidratación de glicerina ha causado expectativa e interés, ya que puede producir acroleína, acetol o acetona como productos principales dependiendo de las condiciones de reacción y de los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador. Estos pueden ser sitios ácidos de Brønsted o de Lewis, ofreciendo una ruta a la producción renovable en contraste con los procesos actuales de síntesis derivados del petróleo [2].

La acroleína comúnmente se obtiene por la oxidación de propileno, sin embargo, el uso de materias primas de origen fósil genera problemas ambientales. La acroleína se utiliza en la producción de ácido acrílico, polímeros superabsorbentes y metionina, que se utilizan ampliamente en la fabricación de plásticos, recubrimientos, adhesivos, pañales e incluso alimentos para animales [3].

Un número de estudios se han centrado en el diseño y desarrollo de catalizadores ácidos para la deshidratación de glicerina. Catalizadores heterogéneos tales como: heteropoliácidos soportados (HPA), zeolitas, óxidos metálicos mixtos, fosfatos y pirofosfatos [4].

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados que tienen estructuras de tipo jaula con superficies internas y externas de hasta varios cientos de metros cuadrados por gramo de superficie y capacidades de intercambio catiónico de hasta varios miliequivalentes por kilogramo [5]. La modificación de zeolitas por intercambio iónico de cationes, ha demostrado mejorar el rendimiento del catalizador y aumentar su actividad catalítica. La influencia del lantano (La^{3+}) y otros elementos de tierras raras intercambiados iónicamente en la estructura de la faujasita no sólo puede generar sitios ácidos Brønsted por hidrólisis de agua, sino que también conduce a la modificación del medio ambiente electrónico e inducir un cambio en la acidez de la fuerza de los silanoles (Si–O–H) [6].

Por otro lado, no hay un estudio reportado en la literatura sobre un modelo bidimensional de un reactor que pueda describir el comportamiento de la conversión y la temperatura en cualquier punto del lecho catalítico del reactor, así como los parámetros cinéticos (constante de velocidad de reacción (k), energía de activación (Ea) y factor pre exponencial (A)) necesarios para realizar la simulación del reactor de lecho

empacado cuando se utiliza un catalizador de Pd/zeolita-Y-La en la deshidratación de glicerina a acroleína en fase gaseosa.

La aplicación de herramientas de modelado como la del método bidimensional puede reducir significativamente la necesidad de un gran número de pruebas de laboratorio y costos asociados, ya que la resolución se lleva a cabo empezando a la entrada del reactor y procediendo por etapas, primero radial y después axialmente, hasta llegar a la profundidad deseada del lecho catalítico [7].

II. Sección Experimental

A. Materiales

Glicerina (99.5 %), malla molecular zeolita Y amoniacal (relación Si/Al=3.5), nitrato de lantano ($La(NO_3)_3$ y cloruro de paladio ($PdCl_2$) se adquirieron de Sigma-Aldrich.

B. Preparación del catalizador

La zeolita comercial Y se calcinó en un horno a 723 K durante 2 h. Para el iónico con La, se suspendió la zeolita Y en con una solución de La $(NO_3)_3$ con agitación constante durante 2 horas a 70 °C, con el fin de obtener 5 %p/p de La en la zeolita Y. El precipitado se lavó con agua destilada y se filtró a vacío. El sólido recuperado se secó en un horno a 100 °C durante 12 h. Posteriormente, el sólido se sometió a calcinación en un horno a 450 °C durante 2 h, para obtener la zeolita-Y-La.

Con el fin de obtener el 0.3 %p/p de Pd impregnado en la zeolita-Y-La, esta se colocó en agua a agitación constante con una solución de $PdCl_2$ durante 2 h a temperatura ambiente. Después se lavó el sólido con agua destilada y se filtró a vacío. El sólido recuperado se secó en un horno a 100 °C durante 12 h, y posteriormente se colocó la zeolita a calcinar a 450 °C durante 2 h. Finalmente se obtuvo el catalizador Pd/zeolita-Y-La.

C. Caracterización del catalizador

El catalizador Pd/zeolita-Y-La se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes en el sólido y por fisisorción de nitrógeno para determinar el tamaño de poro y el área de superficie mediante el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

D. Reacción catalítica

La deshidratación de glicerina se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor vertical de acero inoxidable (32 cm de longitud y 11 mm d.i.), usando 0.2 g de catalizador sobre un lecho poroso de fibra de vidrio y se redujo con un flujo de hidrógeno (H_2) a 80 mL/min durante 2 h a 450 °C. Posteriormente, el catalizador se evaluó a 4 diferentes temperaturas de reacción (250, 275, 300 y 325 °C) y cuatro concentraciones de glicerina alimentada al reactor (5, 10, 15 y 20 %p/p). A la salida del reactor los productos de reacción y glicerina que no se convirtió se condensaron en un baño de agua-hielo.

La concentración de glicerina a la entrada y salida del reactor se controló midiendo su índice de con un refractómetro Abta Atago 1211 considerando la curva de calibración de mezclas de glicerina-agua. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian 3400 (Agilent Technologies) equipado con una columna capilar DB-WAX (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm) y un detector de ionización de llama (FID). La conversión de glicerina (X), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$X(\%) = \frac{M_{gl,\,in} - M_{gl,\,out}}{M_{gl,\,in}} \times 100\% \quad (1)$$

Donde $M_{gl,\,in}$ y $M_{gl,out}$ son los moles de glicerina alimentada y moles de glicerina a la salida respectivamente.

III. Modelado del Reactor

A. Estudio cinetico

Debido a la uniformidad de condiciones en una sección transversal, para un reactor tubular, la ecuación de continuidad en estado estacionario es una ecuación diferencial ordinaria simple. El balance molar sobre un elemento de volumen diferencial para el reactivo A implicado en una sola reacción puede escribirse [3]:

$$F_A - (F_A + dF_A) + r_A dW = 0 \quad (3)$$

En un sistema continuo, el caudal molar se define como:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (4)$$

Por lo tanto, para el reactivo (glicerina), la velocidad de reacción se muestra en las ecuaciones (5) y (6):

$$r_A = \frac{\text{moles de glicerina}}{(\text{peso de catalizador})(\text{unidad de tiempo})} = \frac{dF_A}{dW} \quad (5)$$

$$-r_A = \frac{dX_A}{(W / F_{A0})} \quad (6)$$

Donde r_A es la velocidad de reacción de la glicerina (kmol/m^3·s), X_A la conversión de glicerina, W el peso de catalizador y F_{A0} la velocidad de flujo de alimentación molar de glicerina.

La reacción que se consideró para la cinética es:

$$\text{Glicerol (A)} \rightarrow \text{Acroleína (B)} + 2\,\text{Agua (C)} \quad (7)$$

La deshidratación de glicerina a acroleína se realizó en presencia de un disolvente (agua). Por lo tanto, debe tenerse en cuenta la proporción de partida de disolvente (κ). Además, por cada mol de glicerina en la alimentación, se producen tres moles de productos (1 mol de acroleína y 2 moles de agua). Por lo tanto, el factor de expansión (δ_A) es otra constante que debe utilizarse en los cálculos. Por lo tanto, la tasa de flujo molar total (F_T) puede ser reportada como las ecuaciones (8) a (10) [1, 3]:

$$F_T = F_{A0}(1 - X_A) + F_{A0}(1 - \delta_A)X_A + F_{A0}\kappa \quad (8)$$

$$F_T = F_{A0}\left[1 - X_A + \left(1 + \delta_A\right)X_A + \kappa\right] \quad (9)$$

$$F_T = F_{A0}\left(1 + \delta_A X_A + \kappa\right) \quad (10)$$

Donde, la concentración molar total se puede obtener de:

$$C_T = C_{A0}\left(1 + \delta_A X_A + \kappa\right) \quad (11)$$

La fracción molar de glicerina se describe como:

$$y_A = \frac{\left(1 - X_A\right)}{\left(1 + \delta_A X_A + \kappa\right)} \quad (12)$$

Por lo tanto, en la ecuación (13) muestra la relación entre la concentración de glicerina (C_A, mol/m^3), la concentración molar total (C_T, mol/m^3) y la conversión (X_A) [1].

$$C_A = \frac{1 - X_A}{\left(1 + \delta_A X_A + \kappa\right)} C_T \quad (13)$$

El modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) se aplica para encontrar la ecuación de velocidad de reacción El mecanismo LHHW considera la adsorción de la glicerina (A), la reacción del reactivo adsorbido (glicerina) sobre el sitio activo del catalizador (S) y finalmente la desorción de la acroleína (B) y el agua (C) de la superficie del catalizador. Por lo tanto, los pasos siguientes fueron tomados para delinear la ecuación de velocidad [1]:

$$A + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\Leftrightarrow}} AS \quad (14)$$

$$AS + 2S \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\Leftrightarrow}} BS + 2CS \quad \left(\text{Paso determinante de la reacción}\right) \quad (15)$$

$$BS \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\Leftrightarrow}} B + S \quad (16)$$

$$2CS \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\Leftrightarrow}} 2C + 2S \quad (17)$$

A partir del modelo de LHHW la expresión de velocidad de reacción puede expresarse como [1]:

$$-r_A = \frac{k_2 K_1 C_A C_{t,s}^{\ 3}}{\left[k_1 C_A + 1\right]^3} \quad (18)$$

Donde $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ y $C_{t,s}$ son la concentración de sitios activos del catalizador totales, está dada por la siguiente ecuación:

$$C_{t,s} = C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} + C_s \quad (19)$$

Asumiendo que $K_1 C_A << 1$ en reacciones gaseosas, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$-r_A = k_{SR} C_A \quad (20)$$

Donde k_{SR} es la constante de la velocidad de reacción aparente igual a $k_2 K_1 C_{t,s}^3$. La ecuación (20) puede expresarse como la forma de la ley de potencia de acuerdo a (21):

$$-r_A = k_A C_A^{\ n} \quad (21)$$

B. Definición del modelo bidimensional

El sistema se describe mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales en una superficie 2D (dirección radial y axial) que representa la sección transversal del reactor tubular en el plano *r-z* [8], como se muestra en la Fig. 1. A partir de la ecuación general de balance de energía en el reactor en estado estacionario se tiene la ecuación [7, 8]:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{k_e}{C_p G}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{\rho_B \Delta H r_p}{C_p G} = 0 \quad (22)$$

Como se muestra en la Fig. 1 los bordes de la superficie 2D representan la entrada, la pared y la línea central del reactor siendo las condiciones de frontera correspondientes al balance de energía que se muestran en las ecuaciones (23) a (25):

$$\text{En} \quad z = 0 \qquad T(r,0) = T_0 \quad (23)$$

$$\text{Para toda} \quad r = R \qquad k_e \frac{\partial T}{\partial r}(R,z) = U\left(T - T_{ext}\right) \quad (24)$$

$$\text{Para toda} \quad r = 0 \qquad \frac{\partial T}{\partial r}(0,z) = 0 \quad (25)$$

Donde T es la temperatura, z la posición axial del reactor, k_e conductividad térmica efectiva, C_p capacidad calorífica de la mezcla alimentada, G velocidad de flujo de alimentación por unidad de área del reactor en dirección axial, r posición radial del reactor, ρ_B densidad del lecho catalítico, ΔH entalpía de reacción, r_p velocidad global de desaparición del reactante por unidad de masa de catalizador, U coeficiente global de transferencia de calor y T_{ext} temperatura exterior.

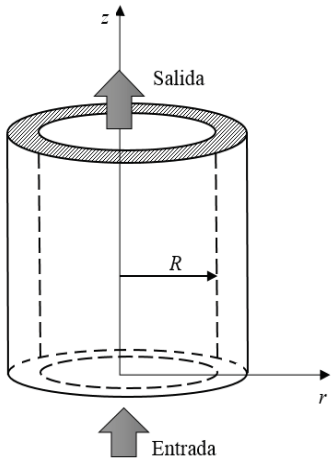


Fig. 1. Reactor tubular en el plano *r-z*

Para el balance de masa en el reactor, a partir de la ecuación general en estado estacionario, la ecuación se representa en términos de conversión de glicerina como se muestra en la ecuación (26) [7, 8]:

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u}\left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial x}{\partial r}\right) + \frac{\rho_B r_p}{u C_{A0}} = 0 \qquad (26)$$

Las condiciones de frontera correspondientes al balance de masa, dada la sección transversal del reactor como se muestra en la Fig. 1 son las siguientes:

$$\text{En} \quad z=0 \qquad x(r,0) = C_{A0} \qquad (27)$$

$$\text{Para toda} \quad r=R \qquad C_{A0} D_e \frac{\partial x}{\partial r}(R,z) = 0 \qquad (28)$$

$$\text{Para toda} \quad r=0 \qquad \frac{\partial x}{\partial r}(0,z) = 0 \qquad (29)$$

Donde x es la conversión de glicerina, D_e difusividad efectiva, u flujo superficial en la dirección axial, C_{A0} concentración inicial de glicerina y R el radio hacia la pared interna del reactor.

IV. Resultados y Discusión

A. *Modelo cinético de la deshidratación de glicerina*

La velocidad de reacción basada en la deshidratación de glicerina, ecuación (7), se calculó mediante el método diferencial. A partir de los resultados experimentales, en la Fig. 2 se observa el efecto de la relación del peso de catalizador por flujo molar de alimentación de glicerina (*W/F*) a diferentes temperaturas (250, 275, 300 y 325 °C) de reacción sobre la conversión de glicerina. La conversión de glicerina se favorece con el aumento de temperatura de 250 °C a 325 °C, lo cual está de acuerdo con la termodinámica de la reacción, ya que se ha reportado que el proceso es endotérmico [2].

Con el fin de determinar la velocidad de reacción, se determinó la primera derivada de la ecuación cuadrática resultante de los datos experimentales de la evaluación de la conversión contra la relación *W/F*. En la Tabla 1, se muestran las ecuaciones que se obtuvieron en relación con la tasa de consumo de glicerina a diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de alimentación (5, 10, 15 y 20 %p/p).

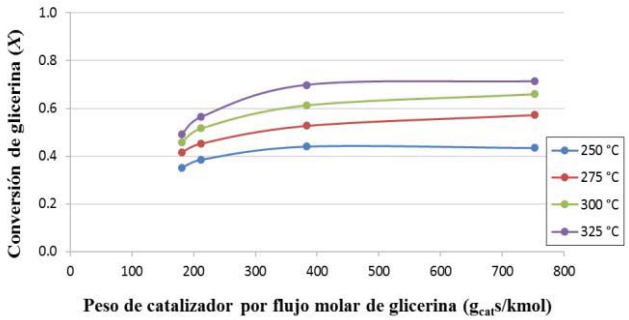


Fig. 2. Efecto de la relación *W/F* sobre la conversión glicerina a diferentes temperaturas.

Tabla 1

T (°C)	Ecuación de velocidad de reacción a diferentes temperaturas
250	r_{gl}= -1.6x10^{-6}(*W/F*) +0.0009
275	r_{gl}= -1.4x10^{-6}(*W/F*) +0.0009
300	r_{gl}= -2.0x10^{-6}(*W/F*) +0.0013
325	r_{gl}= -4.0x10^{-6}(*W/F*) +0.0019

La forma de logarítmica de la ecuación (20), mostrada en la ecuación (30), se utiliza para determinar el orden de reacción (n) y la constante de velocidad de reacción (k_A).

$$\log(-r_A) = \log k_A + n \log C_A \qquad (30)$$

Al sustituir C_A de la ecuación (12) por la ecuación (21), la forma logarítmica final se ilustra mediante la ecuación (31):

$$\log(-r_A) = \log k_A + n \log C_T + n \log\left(\frac{1 - X_A}{1 + \delta_A X_A + \kappa}\right) \qquad (31)$$

La pendiente de la recta como se muestran en la Fig. 3a-d (r_A) frente a log ((1 - X_A) / (1 + $\delta_A X_A$ + κ)) proporciona el orden de reacción (n), mientras que la constante de velocidad de reacción se puede calcular a partir de la intersección.

La Fig. 3a-d confirma que la deshidratación de glicerina a acroleína usando el catalizador de Pd/zeolita-Y-La siguió una cinética de primer orden porque todas las pendientes se aproximan a 1. Los órdenes de reacción (*n*) y las constantes cinéticas (k) a diferentes temperaturas se presentan en la Tabla 2.

El último paso que se realizó en el estudio cinético fue determinar la energía de activación (Ea) y el factor pre exponencial (A), basándose en la ecuación de Arrhenius (32):

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \qquad (32)$$

Tabla 2

Orden de reacción y constante cinética		
Temperatura (°C)	***n***	**k (s^{-1})**
250	1.011	4.358
275	1.000	7.488
300	0.999	11.301
325	1.005	15.847

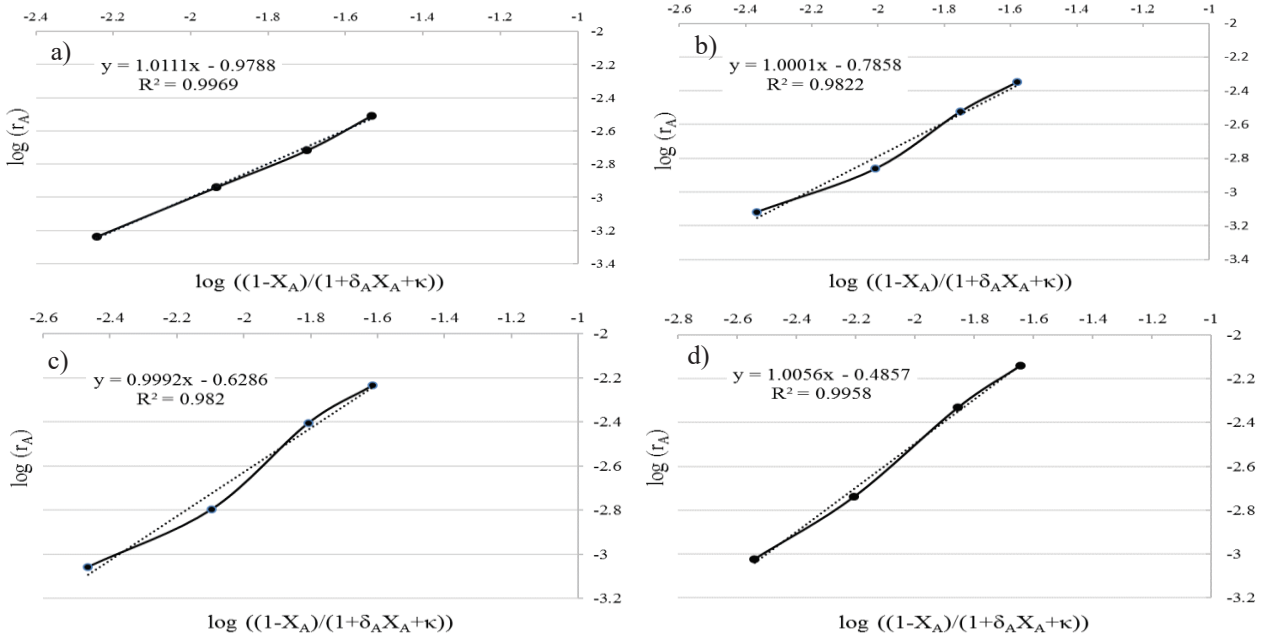


Fig. 3a-d. Relación lineal entre la velocidad de reacción (r_A) y log $((1 - X_A)/(1 + \delta_A X_A + \kappa))$ a diferentes temperaturas de reacción: a) 250 °C, b) 275 °C, c) 300 °C y d) 325°C.

En la Fig. 4 se representa el ln (k) frente a la inversa de la temperatura (1/T). Como se mencionó anteriormente, no existe ningún informe en la literatura sobre la energía de activación y el factor pre exponencial para la deshidratación de glicerina a acroleína en fase gaseosa utilizando un catalizador de Pd/zeolita-Y-La. Sin embargo, los resultados de este estudio que se pueden observar en la Tabla 3 se compararon con un estudio disponible en [3] utilizando otro catalizador.

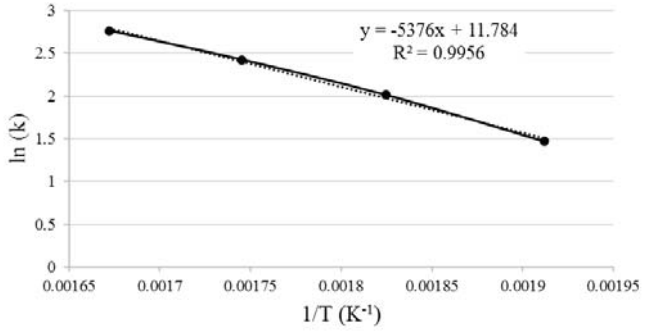


Fig. 4. Gráfico de Arrhenius.

Tabla 3

	Valores de la energía de activación (Ea) y el factor pre exponencial (A)	
	Valores obtenidos	*Valores reportados por [Sabater, 2007]*
Ea (kJ/kmol)	4.47×10^4	2.34×10^5
A (s^{-1})	1.31×10^5	2.32×10^6

B. *Modelo bidimensional de la deshidratación de glicerina*

La resolución de las ecuaciones (22) y (26) se comienza a la entrada del reactor y procediendo por etapas primero radial y después axialmente hasta llegar a la profundidad deseada del lecho catalítico, por lo que se utilizó el programa COMSOL Multiphysicis 5.2a para la resolución del sistema.

Se comenzó definiendo la dimensión geométrica (radio de 0.01 m y longitud de 0.14 m) del modelo como se muestra en la Fig. 5. En una superficie 2D, la representación del reactor tubular se reduce a un rectángulo, ya que el programa sólo necesita resolver el sistema a la mitad del reactor.

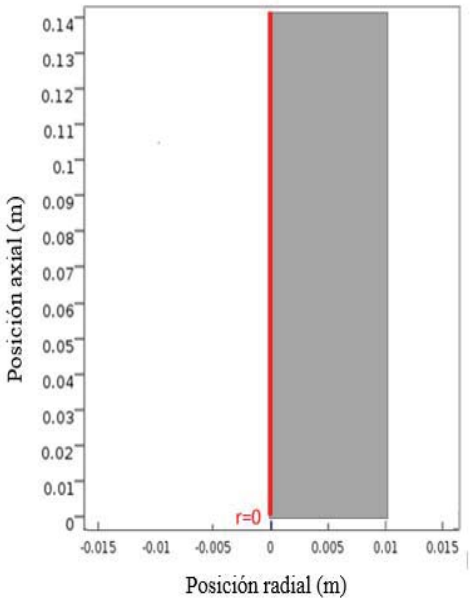


Fig. 5. Representación del reactor.

Una vez definida la geometría del sistema, el siguiente paso fue la configuración del modelo donde se especificaron los parámetros y términos de origen necesarios para las ecuaciones de balance de energía y masa. Las condiciones a las que se trabajó con el simulador fueron de 325 °C (598 K) como temperatura de reacción y una concentración de alimentación de glicerina al 20 %p/p, ya que estas fueron las condiciones óptimas a las que se trabajó en el régimen diferencial.

Adicionalmente, los parámetros que requiere el simulador son la velocidad de reacción a la temperatura que se trabajó, así como la energía de activación y el factor pre exponencial.

Posteriormente, se discretizó la geometría con una malla (ver Fig. 6). El programa utiliza la malla cuando se aplica el método de elementos finitos para resolver numéricamente las ecuaciones diferenciales parciales. En este modelo en particular, se creó una malla Mapped. Esta técnica de mallado suele ser una buena opción para geometrías simples, ya que permite un control detallado sobre la distribución de la malla.

En la Fig. 6, se observa que la malla es densa cerca de la entrada y en la pared exterior del reactor. Esto es necesario para resolver gradientes de temperatura esperados cuando el reactor se ejecuta bajo condiciones no isotérmicas.

Como resultados de la simulación en la Fig. 7a-b, se tienen los perfiles de temperatura con respecto a la posición radial y axial del reactor. Como se observa, las temperaturas bajas se ubican en el centro del reactor ya que la reacción de deshidratación de glicerina es endotérmica, cuanto más se desplaza el reactante a lo largo del reactor se observa un aumento de temperatura hasta que se mantiene constante a la salida.

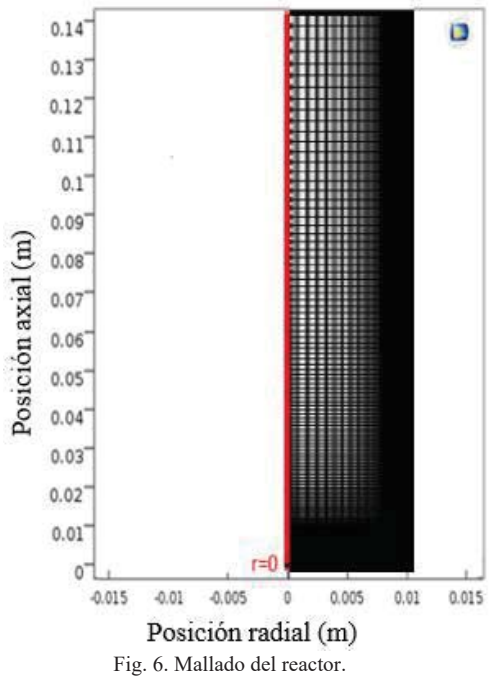


Fig. 6. Mallado del reactor.

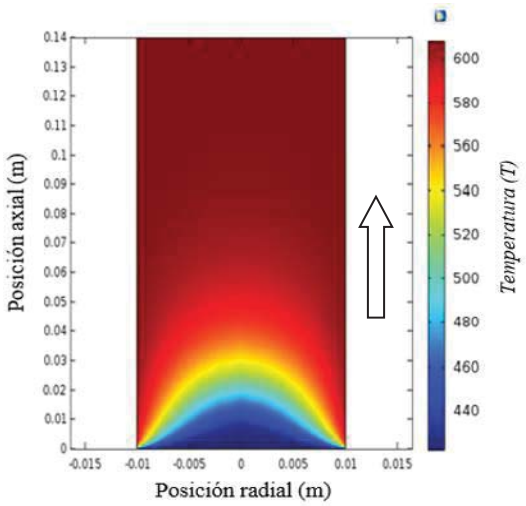


Fig. 7a. Variación de la temperatura respecto a la posición del reactor.

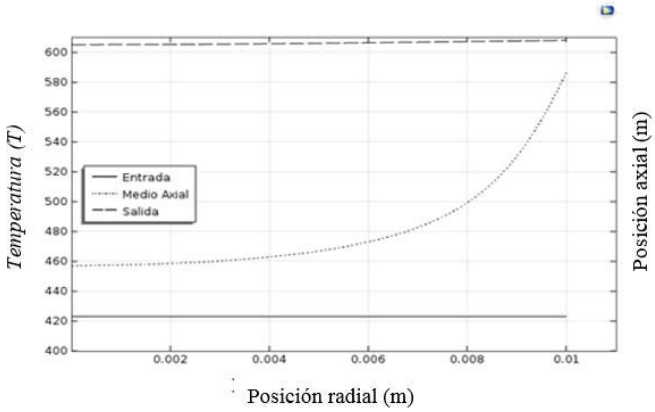


Fig. 7b. Variación de la temperatura respecto a la posición del reactor.

En la Fig. 8a-b, se muestran los perfiles de conversión con respecto a la posición radial y axial del reactor. En estas figuras, se muestran que cuando la temperatura es baja se produce poca conversión y viceversa conforme avanza el fluido axialmente a temperaturas más altas existe un aumento en la conversión, por lo que a la mitad del reactor la conversión es casi completa, esto se debe a que el reactor integral es muy pequeño.

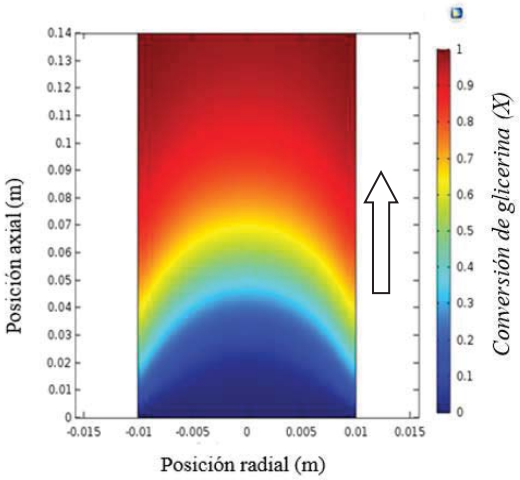


Fig. 8a. Variación de la conversión respecto a la posición del reactor

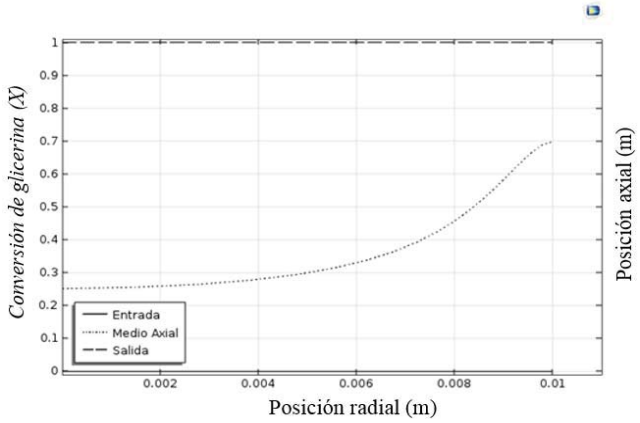


Fig. 8b. Variación de la conversión respecto a la posición del reactor.

V. Conclusiones

La cinética de la deshidratación de glicerina a acroleína en fase gaseosa se estudió sobre un catalizador de Pd/zeolita-Y-La a presión atmosférica. Se determinó, a partir de resultados experimentales que el orden de reacción es uno y que la velocidad de reacción es una función de la concentración de la glicerina solamente.

A partir del estudio cinético se pudieron conocer las variables de proceso óptimos (temperatura de reacción y concentración de alimentación de glicerina) y los parámetros cinéticos (nombrarlos) para realizar la simulación del reactor de lecho fijo en COMSOL, esto con la finalidad de saber cómo es el comportamiento radial y axial de la reacción de deshidratación de glicerina en dicho reactor.

Referencias

[1] A. Talebian and N. Aishah, "Kinetic modeling, thermodynamic, and mass-transfer studies of gas-phase glycerol dehydration to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst," Ind. Eng. Chem. Res., vol. 54, pp. 8113-8121, August 2015.

[2] I. Pala, J. L. Contreras, J. Salmones, C. Tapia, B. Zeifert, J. Navarrete and D. C. García, "Catalytic dehydration of glicerol to acrolein over a catayst of Pd/La Y zeolite and comparison with the chemical equilibrium," Catalysts., vol. 7, pp. 1-29, February 2017.

[3] S. Sabater, "Optimization of the dehydration of glycerol to acrolein and a scale up in a pilot plant," Faculty of mathematics and computer science, University Technical of Aachen, 2007.

[4] H. Park, Y. S. Yun, T. Y. Kim, K. R. Lee, J. Baek, J. Yi, "Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke," Appl. Catal. B., vol. 176, pp. 1-10, March 2015.

[5] A. de Angelis, C. Flego, P. Pollesel and M. Tagliabue, "Pd/La H-Y a novel and promising catalyst for hydrocraking of heavy pygas," Appl. Catal. B., vol. 158, pp. 1701-1708, June 2007.

[6] B. Dalla, M. Peralta and C. Querini, "Gas phase dehydration of glycerol over, lanthanum-modified beta-zeolite," Appl. Catal. A., vol. 472, pp. 53-63, December 2013.

[7] J. M. Smith, Chemical Engineering's Kinetics, 3rd ed., New York: Mc Graw-Hill, 1981.

[8] R. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, Fenómenos de Transporte, 2ed., México: Limusa Wiley, 2013.

Nitrogen adsorption compounds and dibenzothiophene on mesoporous materials to obtain ultra-low sulfur diesel

L. B. Monroy-Lorenzo, H. A. González-Uribe, C. R. Tapia Medina, J. A. Colín-Luna, M. M. González-Brambila, J. C. García-Martínez *

Departamento de Energía, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa, CP. 02200, México, D. F.

jgarciam@correo.azc.uam.mx

***Abstract* — This work addressees the adsorption processes of several nitrogen compounds like: quinoline (Q), pyridine (Pyr) and indol (In) with dibenzothiophene (DBT) as model heteratom compounds of sulfur impurities present in liquid fuels like gasoline and diesel. These molecules were adsorbed on mesoporous structure like SBA-15 and SBA-16 in a batch mode. SBA-15 showed a higher nitrogen adsorption capacity than SBA-16. A pseudo second-order kinetic model was well fitted to nitrogen adsorption data than first-order rate equation. Moreover, the Langmuir model was suitable to describe the adsorption of nitrogen compounds containing compounds from simulated diesel fuel. A comparative study between nitrogen and sulfur adsorption confirms that nitrogen compounds could be selectively removed nitrogen compounds from fuel and SBA-15 was found to have much better adsorption characteristics utilizing Pyr as nitrogen compound. In order to explain this behavior, the solids were characterized using physisorption, XRD and High Resolution Transmission Electron Microscopy to describe the structure of adsorbents.**

Keywords — Adsorption; diesel; SBA; Langmuir; ultra low sulfur diesel.

I. INTRODUCCIÓN

In recent years, worldwide legislation on sulfur content in diesel fuel has become more stringent because of the air pollution by exhaust gas from diesel engine. Moreover, reduce nitrogen contents in diesel fuel is very important because inhibit the active sites of the catalyst for the hydrodesulfurization (HDS) reaction [1]. In particular, basic nitrogen compounds like Q and Pyr, can be adsorbed strongly on the acidic sites of various catalysts used in the petroleum-refining processes, resulting in poisoning of the active sites [1]. The interest of the adsorption processes has increased due to the selectivity of the adsorbent, so it could remove nitrogen molecules causing inhibition in HDS reactions [2]. The materials that are being used for adsorptive desulfuration and denitrogenation include activated carbons [2], mesoporous silica, alumina and related materials [3] and SBA-15 supported Niquel (II) [4]. This work is focused on employing mesoporous materials with high surface area and wide porous size to remove mainly the nitrogen containing compounds from feedstock before HDS unit and found a best adsorbent that works for this purpose, such as reported by Lee et al. [5].

The evaluation of the adsorption kinetics as well as the determination of the isotherm were determined using a batch system. When studying the adsorption kinetics, it was found that adsorption behavior of nitrogen molecules can be described appropriately by pseudo second order model [6].

Adsorption would be integrated into a unitary operation using selective adsorbent materials in adsorption columns before hydrotreatment, in the same way, that Song et al. [7],[8]. The approach is based on the concentration of the molecules of a solute (substance to be removed) on the surface of a solid (adsorbent) by action among its intermolecular forces, so it is easily reversible, representing an advantage for a subsequent desorption [9]. Therefore, the behavior of adsorption and its efficiency of the solid depends on the adsorbent used. To this end, in addition to making a selection based on the structural characteristics of the material, the experimentation is fundamental in order to recognize which material is more convenient of the sulfur-to-nitrogen (S/N) removal.

Therefore, in the present work mesoporous silica materials: SBA-15 and SBA-16 were evaluated as adsorbents for the removal of nitrogen and sulfur compounds as a pretreatment to produce ultra-low sulfur diesel. The purpose of this adsorption process is to achieve environmental standards with respect to the sulfur content emitted into the atmosphere (<15 ppm) from diesel or gasoline vehicles. In this work, a diesel typical mixture was used with DBT in competence and different nitrogen molecules, for example: Q or Pyr or In, were used as sulfur and nitrogen molecules, respectively.

II. METHODOLOGY

A. Synthesis of SBA-15 and SBA-16 as adsorbents.

Adsorbent materials were synthetized by hydrothermal method. The synthesis of mesoporous silica SBA-15 and SBA-16 were synthetized by using 16 g of Pluronic P-123 [$PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$] and 8 g of Pluronic F-127 [$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$] both from Sigma-Aldrich, respectively. These surfactants were disolved in 2M HCl solution with 474 mL and 26 mL of deionized water to SBA-15 whereas SBA-16 was mixed with 270 mL of acid solution and 77.6 mL of deionized water, during one hour at room temperature. The mixtures were stirred for 1 h at 311 K until completely dissolved. Subsequently, 33.6 g of tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich) was added dropwise under moderate agitation for 24 h. At this temperature, it is brought to the stove at 368 K and allowed to stand for another 24 h. The suspensions were filtered and washed with copious deionized

water and dried for 12 h at 368 K. Finally, the solid was calcined at 823 K for 6 h at 0.8 K/ min.

B. Adsorption experiments in batch mode

Adsorption experiments were performed in jacketed glass containers to maintain atmospheric pressure at temperature of 303 K of temperature and 78 kPa of pressure. All adsorbents were crushed, sieved to 100 mesh. Adsorptive denitrogenation and desulfurization of nitrogen and sulfur model molecules in dodecane as hydrocarbon were performed with two adsorbent materials as SBA-15 and SBA-16 in batch mode. The concentration of nitrogen and sulfur was set to 0-250 ppmw. To each vessel was added 40 ml of dodecane with Q or Pyr or In as nitrogenous molecule and DBT as sulfur molecule using equal concentrations. In each experiment, the mixture was stirred vigorously (400 rpm) until its complete homogenization, just at that moment (t_0) a sample was collected in a vial for further analysis in a capillary gas chromatograph and FID detector. Simultaneously, 0.2 g of adsorbent was added and during the first hour samples were collected every 10 minutes, the next two hours every 15 minutes. All samples were filtered so as not to entrain the adsorbent. The adsorption capacity of the adsorption was calculated using equation 1.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{w}\right)V \qquad (1)$$

Where, q_e (mmol/g adsorbent) is the amount of nitrogen and sulfur compound adsorbed at equilibrium, C_0 is the inlet concentration in solution (mmol/L), C_e is the equilibrium concentration in solution (mmol/L), V is the volume of solution (L) and w is the weight of adsorbent (g).

C. Adsorption kinetics

For the adsorption rate, the literature mentions several models that can adjust the experimental data. For adsorption velocity, the literature refers several models that can adjust the experimental data. Azizian and Fallah [6] made a compilation of these models. To understand the adsorption process, the commonly used kinetic models including the pseudo-first order model and the pseudo-second order model were examined to best describe the nitrogen adsorption kinetics of new developments adsorbents. The pseudo second order model assumes that the rate limiting step of a reaction may be chemisorption which involves valence forces by sharing or electron exchange between the adsorbent and the adsorbate. This equation can be expressed in the same way that McKay and Ho [10].

$$r = \frac{dq}{dt} = k_{ads}(q_e - q)^2 \qquad (2)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads}\, q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e} \qquad (3)$$

where q_t is the amount of Q (mg/g) at a time (min), k_{ads} (g/(mgmin)) is the adsorption rate constant of pseudo-second-order adsorption and r is the adsorption rate. The slope and intercept of the linear plots of t/q against t yield the values of $1/q_e$ and $1/k_{ads}\, q_e^{\,2}$. The q_e and k_{ads} can be obtained from the slope and intercept. When the correlation factor R^2 is close to the unity, indicated that the process follows this model.

D. Adsorption Isotherm

This is the most common model used to quantify the amount of adsorbate on the surface of the adsorbent as a function of partial pressure or concentration at a given temperature. It describes quantitatively the formation of a monolayer adsorbate on the outer surface of the adsorbent and no further adsorption takes place after the monolayer formation. The Langmuir isotherm (equation 4 a and 4 b linear form) is valid for monolayer adsorption onto a surface containing a finite number of identified sites. The model assumes uniform energies of adsorption onto the surface and no transmigration of the adsorbate in the plane of the surface.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4\text{ a}), \text{ and } \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4\text{ b})$$

where q_m (mg/g) is the Langmuir constant representing maximum monolayer capacity and K_L is the Langmuir constant related to the energy of adsorption. The slope and intercept of linear plots of C_e/q_e against C_e yield the values of $1/q_m$ and $1/K_L q_m$.

On the other hand, Freundlich isotherm is an empirical equation employed to describe heterogeneous systems or multilayer sorption. The Freundlich isotherm can be expressed by the following equations:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5\text{ a}), \quad \text{and} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e \quad (5\text{ b})$$

where K_F and n are Freundlich constants with K_F (mg/g) is the adsorption capacity of the sorbent and n giving an indication of how favorable the adsorption process. The magnitude of the exponent,$1/n$ (g/L), gives an indication of the variability of adsorption. Values of $n > 1$ represent favorable adsorption condition. To determine the constants K_F and n, the linear form of the equation may be used to produce a graph of $\ln(q_e)$ against $\ln(C_e)$. Values of K_F and n are calculated from the intercept and slope of the plot.

III. Results and Discussion

A. Characterization. Structural and Textural properties

According to this work, the structural and textural properties of mesoporous materials are the most important properties in order to understand the capacity to uptake organo compounds on these materials as can be seen later. The small-angle XRD patterns of SBA-16 and SBA-15 are shown in Figure 1. The SBA-16 (Fig. 1 a)) showed a reflection at 2θ ca. 0.71º characteristic of a cubic structure as is reported in the literature [11],[12]. Figure 1 b) shows mean characteristics peaks of SBA-15 at angles of diffraction 2θ ca. 0.8, 1.8 and 1.9 assigned to (100), (110) and (200), respectively. These last are shown in the insert, which suggested the presence of a 2D hexagonal structure. These Figure shows four characteristic peaks at 2.2, 3.9. 4.6 and 6.0 of 2θ corresponding to reflections (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) and (2 1 0) typical of a hexagonal lattice.

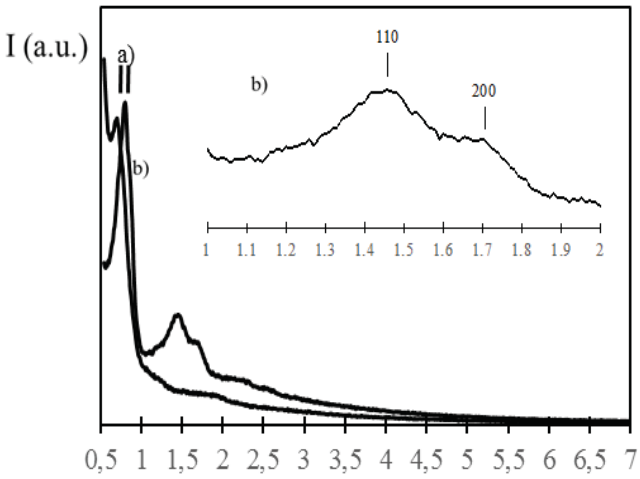


FIG. 1. XRD PATTERNS OF A) SBA-16 AND B) SBA-15.

In Table 1 shows the textural properties of mesoporous materials as surface area, pore volume and pore diameter but besides XRD parameters as interplanar spacing d_{100} to obtain pore wall thickness (E_P) of the adsorbents. In this Table, we can see that S_{BET} is higher with SBA-16 than SBA-15. In other hand, SBA-15 and SBA-16 show a considerable microporous [13]. As can be seen, SBA-16 showed higher microporous area than SBA-15, almost occupies more than 30% of the surface area, this can be outstanding in the uptake of molecules of great size. Besides, the microporous pore volume of SBA-15 is ten times lesser than SBA-16 therefore a mesoporous region is dominating on SBA-15. Another property that can control the adsorption of the heterocompounds is the pore diameter (d_P). In this case, SBA-15 has a pore diameter almost twice bigger than SBA-16, it would allow an easy access of organic molecules to the porous matrix of this material. Finally, pore wall thickness (E_P) was calculate considering other works [12],[14]. Moreover, E_P in SBA-15 is almost twice times bigger than SBA-16. This work demonstrates that not only the surface area and the pore sizes are determinant in the adsorption of heterocompounds.

TABLE 1. TEXTURAL PROPERTIES OF MESOPOROUS ADSORBENTS.

Material	S_{BET} (m^2/g)[a]	S_μ (m^2/g)[b]	V_P (cm^3/g)[c]	V_μ (cm^3/g)[d]	d_P (nm)[e]	d_{100} (nm)[f]	E_P (nm)[g]
SBA-15	600.0	100	1.2	0.05	6.6	11.03	6.14
SBA-16	719.0	240	0.46	0.46	3.7	12.80	12.96

[a] S_{BET}= BET area, [b] S_μ= microporous area, [c] V_P= pore volume, [d] V_μ= microporous volume, [e] d_p= pore diameter, [f] d_{100}= interplanar distance, [g] E_p= pore wallthickness, SBA-16: $a_0 = \sqrt{2}d_{100}$, $E_P = \frac{\sqrt{3}\,a_0}{2} - d_p$, SBA-15: $a_0 = \frac{2\,d_{100}}{\sqrt{3}}$, $E_P = a_0 - d_p$.

B. High Resolution Transmission Electron Microscopy

The morphologies of mesoporous arrange of these materials, was analyzed using high-resolution transmission electron microscopy with two materials. Figures 2 a) – 2 b) show the typical mesoporous arrange of these adsorbents SBA-15 and SBA-16, respectively. In Figure 2 a), it can be appreciated in the axial section, the cylindrical porous of SBA-15, as expected. The morphology of mesoporous arrange of these materials was analyzed using high-resolution transmission electron microscopy. Also in this Figure, in the cross section, the SBA-15, shows a hexagonal arrange characteristic of these materials (white dotted lines). Measurements of pore diameter on this micrograph give as a result of 6.0 nm, close to estimate by XRD. The morphology of SBA-16 is show in Figure 2 b). In this figure, the mesoporous arrange of this material is clearly different of SBA-15. On this micrograph, a cubic arrange is formed in the SBA-16 as indicate with dotted lines on this micrograph, typical arrange of these materials. Measurements of pore diameter on this micrograph show a pore diameter size of 5.6 nm almost twice to evaluated by XRD, probably due to these magnifications. Nevertheless, it can be appreciated on this micrograph that wall thickness is less than pore diameter sizes found it by means XRD measurements.

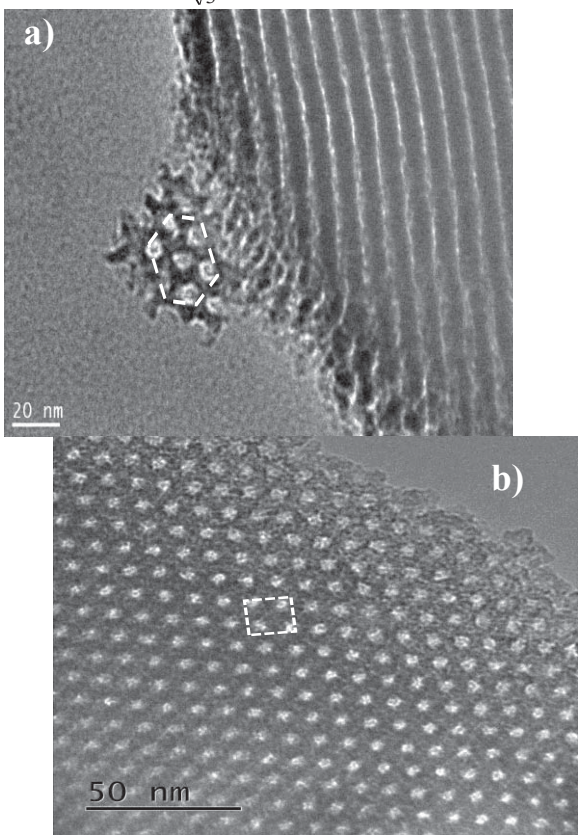


FIG. 2. HRTEM IMAGES SHOW THE MORPHOLOGY PORE ARRANGE OF A) SBA-15 AND B) SBA-16.

C. Batch adsorption study

Batch adsorption tests were conducted using two different adsorbents. The tests were performed at 313 K and 78 kPa. First, adsorption processes using SBA-15 are shown in Figure 3. The study of adsorption kinetics determines the adsorbate uptake rate. The kinetics adsorption of Q molecule at different concentrations of ppm of N in presence of DBT in model diesel fuel is shown. The concentrations presented a better fit to the second order kinetic model (equation 2) than the other models. In order to evaluate these data, it was adjusted with the linearized equation of the model (equation 3). As can be seen, the correlation coefficients (R^2) are 0.9958 -0.9998 for the pseudo second-order.

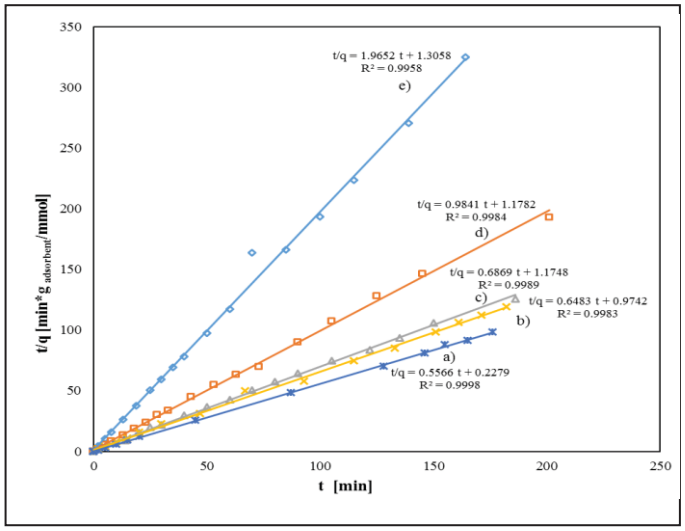


FIG. 3.- KINETIC ANALYSIS UTILIZING SECOND ORDER WITH SBA-15 WITH Q, A) 250 PPMW N, B) 250 PPMW N, C) 150 PPMW N, D) 100 PPMW N AND E) 50 PPMW N.

The results obtained with respect to rate constant of adsorption with SBA-15 and SBA-16 with three different molecules utilized, as exhibited in Figure 4.

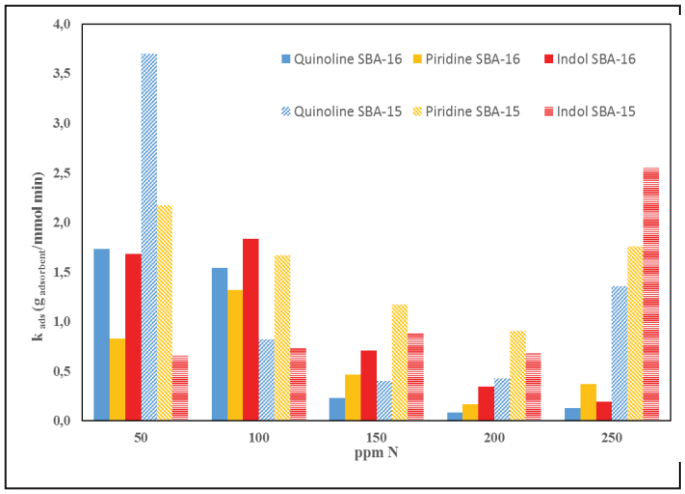


FIG. 4. RATE CONSTANTS FOR ADSORPTION WITH ALL MOLECULES AND A) SBA-16, B) SBA-15.

We can see at low concentration of N (50 and 100 ppm) SBA-16 have a same behavior with almost all molecules, because with Pyr increased the adsorption rate, besides, when increasing the concentration of N, the constants for all molecules diminished, the above means that to have a greater amount of nitrogen is adsorbed to a lesser extent. On the other hand, with SBA-15 considering Q have a higher value at 50 ppm and then diminished with ppm N, however, the rate constant utilizing In as nitrogen molecule increased in the same way that ppm N with SBA-15, this means that it adsorbs more than the other molecules at high concentrations.

On the other hand, the desorption rate was calculated utilizing de constant of Langmuir that was is defined like $K_L=k_{ads}/k_{des}$, these results were showed in Figure 5. We can see that rate of desorption of In is more higher with SBA-16 than SBA-15. The results reveal that the uptake of adsorbate species is fast at the initial stages of the contact period, and thereafter it becomes much slower. With other molecules, the desorption constant is very low in comparison with In, showing lower values with high concentration of N.

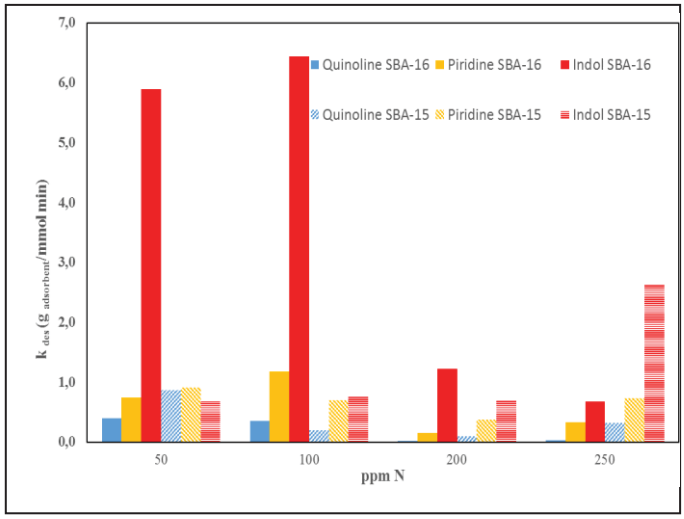


FIG. 5. RATE CONSTANTS FOR ADSORPTION WITH ALL MOLECULES AND A) SBA-16, B) SBA-15.

In the process utilized in this work, the percent of adsorption is very important, in Figure 6 as exhibited this parameter. We can see that at low concentrations (50 ppm N) for almost all molecules and both materials utilized present higher adsorption, except with In utilizing SBA-16. When increasing the concentration of N the adsorption decreased mainly utilizing SBA-15, but when utilizing In the decreased effect was lower. Higher concentration gradient leads to faster rate of adsorption of Q mainly. Finally, the major content of removal of nitrogen content was at low concentration considering Q and Pyr utilizing both adsorbents.

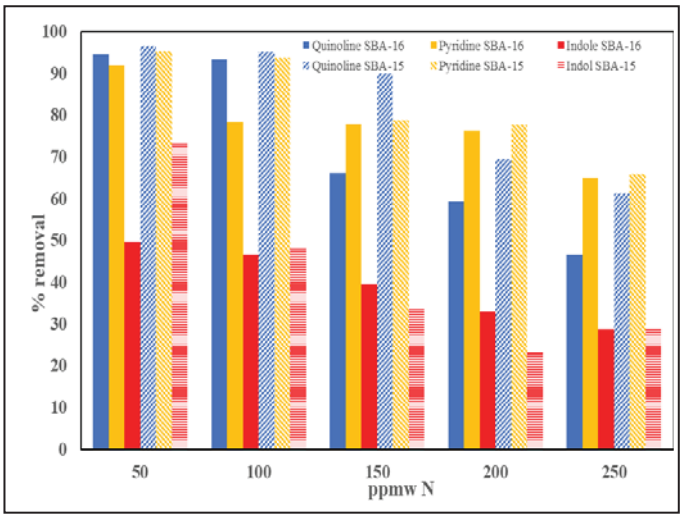


FIG. 6. REMOVAL OF NITROGEN COMPOUNDS IN COMPETENCE WITH DBT AND A) SBA-16, B) SBA-15.

D. COMPARISON OF THREE MOLECULES WITH TWO ADSORBENTS

When comparing the adsorption isotherms, it was noticed that Langmuir isotherm presented the better fit for the three nitrogen molecules used in the present research. Figure 7 shows the results with two adsorbents and three molecules used in this research. A comparison of the adsorption parameters of each of the mesoporous materials was performed, the parameters calculated were: Langmuir constant and maximum adsorption, it was obtained that SBA-15 (Fig. 7 a)) has a higher adsorption of the molecule of Q, while utilizing SBA-16 (Fig. 7 b)) material presents a lower value of adsorption in the removal of Q in competence with DBT, this attributed with pore diameter and structure of SBA-15 that is hexagonal. The dotted lines show the adjustment of the isotherm to the experimental data. This adjustment was using the Langmuir isotherm for the different materials (equation 4 (a)). It can be observed that the SBA-15 presented a highest adsorption in comparison to the SBA-16. This suggests that saturation limit is attained. Moreover, it was found that both materials preferentially adsorb nitrogen compounds.

The adsorption capacity of SBA-15 and SBA-16 samples utilizing Q increases in the order of SBA-15 > SBA-16, and in the same way the adsorption processes considering Pyr and In with two materials. Interestingly, SBA-15 gave higher capacity than SBA-16 for Q, indicating the chemical heterogeneity of SBA-15 surfaces and the molecule size is very important in this process.

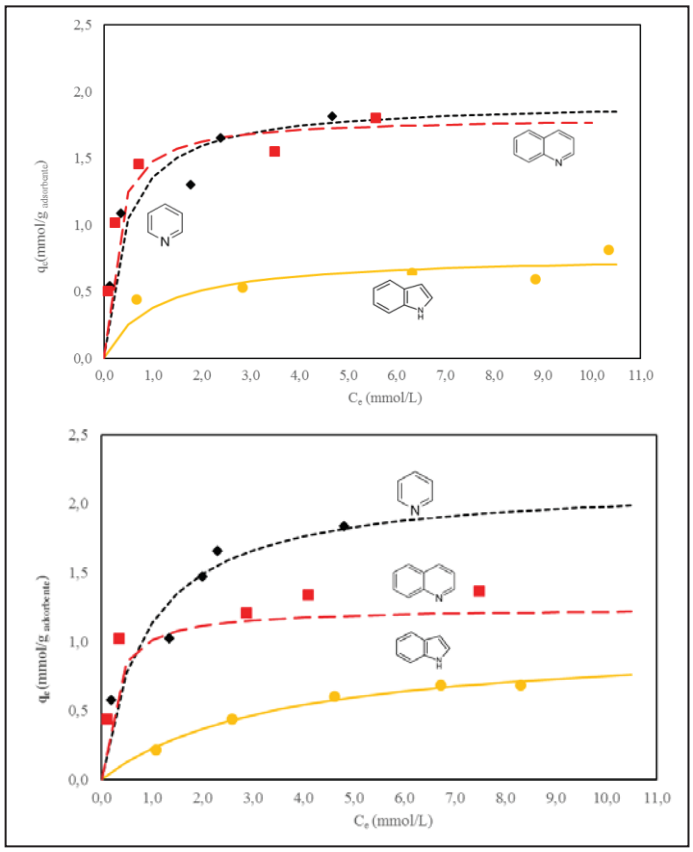


FIGURE 7.- ADSORPTION ISOTHERMS. SYMBOLS REPRESENT EXPERIMENTAL DATA, DASHED LINES ARE BASED ON THE LANGMUIR ISOTHERM. (A) SBA-15 AND (B) SBA-16.

The calculated parameters from Langmuir Model was shown in Table 5 indicate that adsorption maximum (q_m) considering SBA-15 is higher than SBA-16 this behavior means that it is saturated to a lesser extent with SBA-15, which may be due to pore size and surface area. Besides, with In and Pyr the The behavior was different, since with the SBA-16 was higher than with the SBA-15, this can be attributed to the size of the molecule and the pore size of the adsorbent.

On the other hand, the Langmuir constant with Q showed a decrease with SBA-16 compared to SBA-15, this can be attributed to the fact that the adsorption constant is higher with the SBA-16. Furthermore, utilizing Pyr and In the behavior was different from the previous case, since it showed an increase with SBA-16 compared to SBA-15.

TABLE 2. PARAMETERS OF THE LANGMUIR MODEL FOR THE ADSORPTION OF NITROGEN COMPOUNDS UTILIZING SBA-15.

	SBA-15				SBA-16			
Molecule	q_m mmol/g	K_L L/mmol	Equation	R^2	q_m mmol/g	K_L L/mmol	Equation	R^2
Q	1.802	4.273	$q_e = \frac{7.699 C_e}{1 + 4.273 C_e}$	0.993	1.243	4.358	$q_e = \frac{5.417 C_e}{1 + 4.358 C_e}$	0.998
Pir	1.925	2.399	$q_e = \frac{4.618 C_e}{1 + 2.399 C_e}$	0.983	2.156	1.121	$q_e = \frac{2.417 C_e}{1 + 1.121 C_e}$	0.956
Ind	0.774	0.971	$q_e = \frac{0.752 C_e}{1 + 0.971 C_e}$	0.991	1.014	0.286	$q_e = \frac{0.29 C_e}{1 + 0.286 C_e}$	0.981

IV. CONCLUSIONS

From the experimental results, the adsorption isotherm of Langmuir was adjusted to the experimental data considering nitrogen molecules, moreover, it was determined that these materials preferentially adsorb nitrogen compounds on the sulfur compounds. On the other hand, when utilizing SBA-15 and Q increased the capacity of the adsorption process, this may be since there is a larger specific area, pore diameter and structure in this material compared to SBA-16. The highest adsorption capacity in SBA-15 than SBA-16 it can be explained to difference of structure of these materials. Equilibrium study for adsorbents has shown experimental results to better fit the Langmuir isotherm indicating physical adsorption.

ACKNOWLEDGEMENTS

J. C. García-Martínez would like to thank the Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco and Programa para el desarrollo profesional Docente (PRODEP) from México.

REFERENCES

[1] J. C., García-Martínez, C. O. Castillo-Araiza, J. A. De los Reyes Heredia, E. Trejo, A. Montesinos. Kinetics of HDS and of the inhibitory effect of quinoline on HDS of 4,6-DMDBT over Ni-Mo-P/Al2O3 catalyst: Part I. *Chemical Engineering Journal*, 210, 53-62, 2012.

[2] M. Almarri, X. Ma, C. Song. Role of Surface Oxygen-Containing Functional Groups in Liquid-Phase Adsorption of Nitrogen Compounds on Carbon-Based Adsorbents. Energy Fuel 23, 3940-3947, 2009.

[3] J. M. Kwon, J.-H. Moon, Y.-S. Bae, D.-G. Lee, H.-C. Sohn, C.-H. Lee. Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents. ChemSusChem 1, 307-309, 2008.

[4] S. Shahriar, X. Han, H. Lin, Y. Zheng. Adsorptive Removal of Nitrogen and Sulfur Containing Compounds by SBA-15 Supported Nickel (II) and Tungsten Phosphide and the Adsorption Mechanisms. Int. J. Chem. React. Eng. 14 (4), 823-830, 2016.

[5] S. W., Lee, J. W. Ryu, W. Min. SK Hydrodesulfurization (HDS)Pretreatment Technology for UltraLow Sulfur Diesel (ULSD) Production. *Catalysis Surveys from Asia.* 7 (4), 271-279, 2003.

[6] S. Azizian, R. N. Fallah. A new rate equation for adsorption kinetics at solid/solution interface. *Appllied Surface Science,* 256, 5153-5156, 2010.

[7] Song, C. S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today.* 86, 211-263, 2003.

[8] Song, C. S.; Ma, X. L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by Deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B.* 41, 207-238, 2003.

[9] Wen, J.; Han, X.; Lin, H.; Zhenng, Y.; Chu,W. A critical study on the adsorption of heterocyclic of sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal.* 164, 29-36, 2010.

[10] G. McKay, Y. S. Ho. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34, 451-465, 1999.

[11] W. J. J. Stevens, K. Lebeau, M. Mertens, G. Van Tendeloo, P. Cool, E. F. Vansant. Investigation of the Morphology of the Mesoporous SBA-16 and SBA-15 Materials. *J. Phys. Chem. B.* 110, 9183-9187, 2006.

[12] P. Van Der Voort, M. Benjelloun, E. F. Vansant. Rationalization of the Synthesis of SBA-16: Controlling the Micro- and Mesoporosity. *J. Phys. Chem. B*, 106, 9027-9032, 2002.

[13] A. Galarneau, H. Cambon, F. DiRenzo, F. Fajula. True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir*. 17, 8328-8335, 2001.

[14] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279, 548-552, 1998.

Diseño de un recuperador de energía térmica residual para calderas industriales tipo tubos de humo de 40CC

A. Salazar Huerta*, I. Carvajal Mariscal
ESIME, UPALM,
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
*araceli_s_h@hotmail.com, icarvajal@ipn.mx

***Resumen*— La energía que es rechazada por equipos o procesos al ambiente es conocida como Energía Residual (ER), en la actualidad del 20% al 50% se encuentra en forma de calor. Los recuperadores de calor utilizan parte de la ER de los procesos industriales como fuente de energía para cumplir su función. Los precalentadores de aire son intercambiadores de calor cuya función es aumentar la temperatura del aire usado en el proceso de combustión de calderas, hornos, etc. Su aplicación incrementa la eficiencia térmica de estos equipos, logrando hacer un uso eficiente de la energía.**

En este trabajo se presenta el diseño de un precalentador (P/A) de aire para una caldera industrial tipo tubos de humo de una capacidad de 40 CC utilizando gas LP como combustible, se justifica la selección de la caldera ya que esta capacidad representa el 8% de las calderas totales en operación en la Ciudad de México dónde el 86% de ellas utilizan gas LP.

El P/A está integrado por un banco de termosifones aletados de acero SA-179 de 25.4 mm de diámetro, una longitud de 460 mm, aletas de tipo empotradas de aluminio 50.8 mm de diámetro. Los termosifones son dispositivos para la transferencia de calor debido a su alta eficiencia (>85%). El banco de 18 tubos tiene un arreglo escalonado.

El P/A es un recuperador de calor ya que utiliza como fuente de energía parte de la energía residual de los gases producto de la combustión de la caldera, es capaz de transferir al aire 14.5kW a partir de los gases producto de la combustión. La temperatura de entrada de los gases es de 204 °C y disminuye hasta 159°C a la salida. Por su parte, el aire para la combustión ingresa con una temperatura de 30 °C, la cual aumenta a 95°C.

Keywords—Energía residual, recuperador de calor, precalentador de aire, termosifón, banco de tubos.

I. INTRODUCCIÓN

La energía que es rechazada por algún proceso o equipo al medio ambiente se conoce como energía residual (ER), del 20% al 50% de la ER se encuentra en forma de calor, entre los calores residuales más comunes se encuentran: calor de los gases producto de la combustión, calor de exceso de aire asociado al proceso de la combustión, calor contenido en el agua de refrigeración, calor contenido en aguas residuales de los procesos, entre otros [1].

Para poder recuperar parte de la ER, debe encontrarse un punto en el proceso dónde pueda ser de utilidad. Las empresas recuperan ER con el fin de aumentar la eficiencia en sus procesos, dónde la energía expulsada al ambiente es significativa. Entre los beneficios de la recuperación de ER se encuentra también la disminución en las emisiones de los gases producto de la combustión.

Los precalentadores de aire (P/A) son intercambiadores de calor utilizados para aumentar la temperatura del aire para la combustión. Entre las virtudes de los P/A es el aumento en la eficiencia térmica de los equipos en los que se instalan, se quema con éxito los combustibles mismos que van relacionados con la disminución de consumo de combustible disminuyendo emisiones de gases de efecto invernadero.

Existen diferentes tipos de P/A, regenerativos, de placas, etc. El presente trabajo se enfoca a los P/A que utilizan como fuente de energía a la ER de las calderas -gases productos de la combustión- disminuyendo la temperatura a la salida de la chimenea por consiguiente aumentando la eficiencia térmica del equipo.

Se ha realizado anteriormente una metodología para el diseño de P/A con base en termosifones [2]. Los termosifones son dispositivos utilizados en la transferencia de calor entre dos fluidos, que pueden ser gas-gas, líquido-líquido o la combinación entre ellos, su eficiencia es mayor al 85% y son prácticos, ya que no cuentan con partes móviles [3].

Los termosifones están integrados por un tubo, que es un recipiente de acero resistente a altas temperaturas y presiones, las aletas son empleadas para aumentar la transferencia de calor, en su interior, se encuentra alojado el fluido de trabajo −normalmente agua− y son sellados al vacío para impedir en lo mayor posible la presencia de gases no condensables.

La superficie exterior de los termosifones se divide en tres secciones, la zona de evaporación que es la sección donde se suministra el calor (parte inferior), adiabática (central) y de condensación donde se extrae el calor (parte superior) (Fig. 1). La diferencia entre termosifones y los tubos de calores que no cuentan con cavidades o estructura capilar en su interior que provoca que el fluido consensado regrese a la zona de evaporación sin importar su posición, mientas que en los termosifones el vapor condensado fluye por las paredes debido a la gravedad.

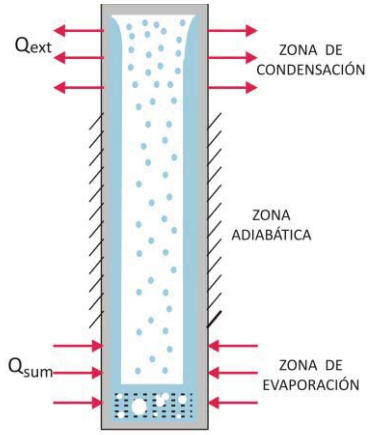


Fig. 1 Termosifón bifásico

De acuerdo al Inventario de Calderas realizado por la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México el 8% de las calderas utilizadas en operación son de una capacidad de 40CC, de esta capacidad el 63.29% utilizan como combustible Gas LP [4].

En el presente trabajo se diseña un P/A para la caldera de una capacidad de 40CC utilizada en el laboratorio de Operaciones Unitarias de ESIQIE UPALM, cuyo combustible es Gas LP. El recuperador de calor utiliza como fuente de energía para aumentar la temperatura del aire la ER de los gases producto de la combustión.

II. Metodología de diseño

En general la metodología del diseño de los P/A para calderas del tipo tubos de humo, se divide en el diseño térmico y en el mecánico.

A. Diseño térmico

El diseño térmico requiere de información de las características de los flujos participantes en el intercambiador de calor, es decir del aire y los gases de combustión. El combustible utilizado fue Gas LP cuya composición es 60%C_3H_8, 40%C_4H_{10} [5].

1) Características de los gases producto de la combustión

Para el análisis de los gases producto de la combustión se parte del análisis estequiométrico, determinando la cantidad necesaria de aire para la combustión completa. Como en la mayoría de los equipos de combustión se requiere de un factor de exceso de aire para asegurar que el combustible se oxide completamente cumpliendo a su vez con la norma especificada de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Una forma de obtener el coeficiente de exceso de aire α es con un analizador de gases Bacharach Fyrite® INSIGHT encontrando que el factor de exceso de aire es del 8.3% en la combustión de la caldera.

El flujo másico en la chimenea de los gases de combustión es calculado con la ecuación (1), así como el flujo másico de aire que ingresa a la cámara de combustión en la caldera.

$$\dot{m}_{a/g} = \frac{BV_{a/g}\alpha\rho_{a/g}(T_{a/g} + 273)}{273} \quad (1)$$

B representa el flujo volumétrico del combustible [m^3/s], V es el volumen del fluido [m^3] y ρ es la densidad [kg/m^3]. El flujo volumétrico del combustible fue calculado a partir de (2).

$$B = \frac{Potencia}{PCS\ \eta_{caldera}} \quad (2)$$

El poder calorífico superior, PCS, (3) [kJ/m^3] depende de la composición del combustible, mientras que la eficiencia de la caldera, η, es proporcionada por el proveedor.

$$PCS = 10.760.5\ x'_{H_2} + 12.645\ x'_{CO} + 23.405\ x'_{SH_2} + (PSC_{C_nH_m})\ x'_{C_nH_m} \quad (3)$$

Se utilizó un balance de energía para la corrección de la temperatura del aire a la salida del intercambiador, T_{as} (4).

$$T_{as} = \frac{\dot{m}_g\ C_{pg}(T_{sg} - T_{sg})}{\dot{m}_a\ C_{pa}} \quad (4)$$

2) Dimensionamiento del P/A

Para el cálculo del dimensionado del precalentador se propuso trabajar con termosifones bimetálicos (Fig. 2), cuyas especificaciones se muestran en la tabla 1



Fig. 2 Termosifón de aletas empotradas

Tabla 1 Especificaciones del termosifón

Tubo de acero SA-179 calibre 12	
Diámetro exterior del tubo d_1	0.02540 [m]
Diámetro interior del tubo d_2	0.01986 [m]
Longitud del tubo l	0.51 [m]
Longitud del tubo sin aletas L_T	0.03 [m]
Aletas de aluminio (SB-209-1060)	
Diámetro exterior de las aletas D	0.0508 [m]
Paso de las aletas S_A	0.00254 [m]
Diámetro del tubo de las aletas d	0.0027 [m]
Espesor de las aletas δ_A	0.00045[m]
Altura de la aleta l_A	0.015[m]

El P/A diseñado consta de un banco de tubos con un arreglo de 18 tubos escalonados (4X5). La distancia establecida entre las aletas de los tubos w en el banco es de 4mm, por las posibles flexiones de los tubos, evitando así problemas durante el ensamble.

Las especificaciones de los tubos, aletas y el espacio requerido de separación entre los termosifones son útiles para poder calcular el paso longitudinal S1, paso transversal S2 y diagonal S2' (5) como se muestra en la figura 3.

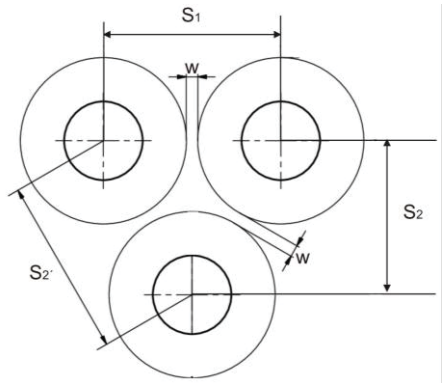


Fig. 3 Dimensiones características de los bancos de tubos: longitud entre aletas, paso longitudinal, paso transversal y diagonal.

$$S_{2'} = \sqrt{\frac{1}{4}S_1^2 + S_2^2} \qquad (5)$$

La profundidad y la anchura del precalentador dependen del número de los caloductos (z) que integren los bancos de tubos. La longitud o altura del precalentador toma en cuenta la relación entre la longitud de la zona de gases y aire, en este trabajo se consideró 55% para la zona de gases y 45% para la zona de aire (Fig. 5).

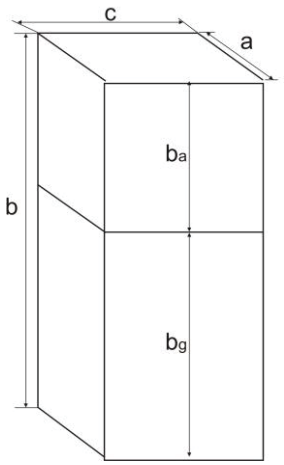


Fig. 4 Dimensionamiento del precalentador de aire; a- profundidad, b-anchura, b-longitud total, ba-altura de la zona de aire y bg-altura de zona de gases.

El flujo de calor transferido por el precalentador de aire se calculó con base en las resistencias térmicas en el proceso. A pesar de que en el proceso de transferencia de calor participan las resistencias por convección externas de los gases, participan también las resistencias por conducción en los tubos, resistencia por contacto entre los tubos y resistencias por convección en el interior– resistencia por evaporación y condensación–sólo se consideran las externas por convección debido a que por su magnitud las de las demás se consideran despreciables.

Las resistencias térmicas fueron calculadas a partir de los coeficientes convectivos para cada uno de los gases. Primero fue calculado el coeficiente convectivo hc a partir de la ecuación (6).

$$h_c = 1.13 C_z C_q \frac{k_g}{d}\left(\frac{U_g\, d}{v_g}\right)^n Pr^{0.33} \qquad (6)$$

Dónde Kg es la conductividad térmica de los gases [W/m°C] (aire y gases de la escape), d es el diámetro del tubo de aluminio [m], U_g se define como la velocidad de los gases [m/s], v_g la viscosidad cinemática de los gases [m^2/s].

Posteriormente se calculó el coeficiente convectivo relativo h_{rel} (7), las áreas para la transferencia de calor del intercambiador fueron calculadas para las aletas (8) y tubos (9).

$$h_{rel} = \left(\frac{A_A}{A} E\, \mu_A \psi_E + \frac{A_T}{A}\right) h_c \qquad (7)$$

$$A_A = \frac{\pi}{2}(D^2 - d^2 + 2D\delta_A)\frac{l_A}{S_A} z \qquad (8)$$

$$A_T = \pi d\left(l_A\left(1-\frac{\delta_A}{S_A}\right)z + L_T\right) \quad (9)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores se obtuvo el coeficiente global de transferencia de calor U (10), y la transferencia de calor del dispositivo (11).

$$U = \frac{1}{\frac{A}{A_{gas}}\left(\frac{1}{h_{rel}^{gas}}\right)+\frac{A}{A_{aire}}\left(\frac{1}{h_{rel}^{aire}}\right)} \quad (10)$$

$$Q = UA\Delta t \quad (11)$$

La diferencia de temperaturas utilizada es la diferencia media logarítmica DML (12).

$$\Delta t = \frac{(\Delta t_{max} - \Delta t_{min})}{\ln\left(\frac{\Delta t_{max}}{\Delta t_{min}}\right)} \quad (12)$$

El beneficio energético aportado por el precalentador a la caldera se estimó con la eficiencia térmica de la caldera sin el precalentador comparada con la eficiencia después de la instalación del dispositivo. El método utilizado para calcular la eficiencia de la caldera fue el basado en las pérdidas en la caldera (13). El método para el cálculo de la eficiencia consiste en restar al 100% de la caldera el porcentaje respectivo de cada perdida. En general participan las pérdidas por:

a) Combustión incompleta (P_1)
b) Mecánica de calor (P_2)
c) Por convección y radiación a los alrededores (P_3)
d) Por gases de escape (P_4)

$$\eta = 100 - P_1 - P_2 - P_3 - P_4 \quad (13)$$

Se ha comprobado que la mayor pérdida es la provocada por los gases de escape, por esta razón en el diseño solo se ha contemplado esta pérdida. Las pérdidas provocadas por los gases expulsados de la caldera se calculan en función de las entalpías y el calor suministrado a la cadera Q_{sum} o PCS para este caso (14).

$$q_{gases} = \frac{i_g - (\alpha i_a^{frio})}{Q_{sum}} \quad (14)$$

Partiendo de la eficiencia de la caldera con el precalentador de aire, se puede calcular el consumo del combustible utilizando el precalentador (15) y el ahorro (16).

$$B_R = \frac{\dot{m}_v(i_{fg})}{\eta_{c-prec}(PCS)} \quad (15)$$

$$B_{ahorro} = B - B_R \quad (16)$$

Dónde m_v es el flujo másico del vapor producido por cada caldera [kg/h], i_{fg} es la entalpía de evaporación del agua [kJ/kg] y la eficiencia con el precalentador, $\eta_{c\text{-}prec}$.

B. Diseño Mecánico

El diseño mecánico consiste en el estudio de los esfuerzos térmicos provocados a los componentes del intercambiador de calor. El proceso de manufactura para la fabricación y ensamble del equipo, así como la selección de materiales que deben ser capaces de soportar las condiciones a las que se encontrará expuesto y las presiones de trabajo.

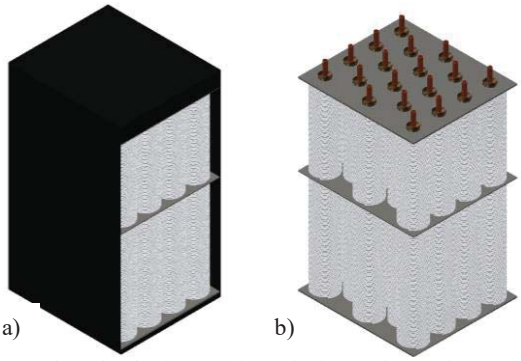
III. RESULTADOS

A continuación se muestran los resultados del cálculo para el diseño de los precalentadores de calor.

Tabla 2 Dimensiones características del banco de tubos en triangulo.

Parámetro	Dimensión
S_1 [m]	0.0611
S_2 [m]	0.0529
$S_{2'}$ [m]	0.0611

El boceto del P/A se presenta (Fig. 5).



a) b)

Fig. 5 a)Precalentador de aire con el arreglo de 4x5 ilustrando un arreglo para una caldera de tubos de humo b) banco de tubos con mampara para precalentador de aire

En la siguiente tabla se muestra los resultados del diseño térmico para cada configuración y capacidad de las calderas.

Tabla 3 Caldera 40CC con precalentador de 4x5

Parámetro	Z. gases	A. aire	Unidades
c	0.2232		[m]
a	0.1528		[m]
b	0.2475	0.2025	[m]
n	5		-
$\mathbf{A_{total}}$	6.8319	5.7861	m^2
$\mathbf{V_{gases}}$	11.45	7.56	m/s
$\boldsymbol{B}_{\mathbf{gases}}$	0.1769	0.1278	m^3/s
$\mathbf{T_e}$	203.99	30	°C

T_s	155	99.25	°C
h_c	71.42	52.16	W/m^{2}K
h_{rel}	54.51	42.46	W/m^{2}K
Q	15.59		kW
$\eta_{sin\text{-}prec}$	83		-
$\eta_{con\text{-}prec}$	89		-
B_{ahorro}	0.6		[m^3/h]

IV. CONCLUSIONES

Los equipos para la recuperación de ER son una opción para aumentar la eficiencia energética de un proceso en general.

Los precalentadores de aire compuestos con termosifones para una caldera tipo tubos de humo de 40CC es apto para emplearlo ya que pos sus dimensiones, es un equipo compacto fácil de instalar sin requerir un mayor espacio dentro del cuarto de máquinas.

El P/A diseñado ayuda aumentar la eficiencia de la caldera hasta 6%, disminuyendo a su vez el uso de combustible de 9.6 m^3/día considerando el uso constante de la caldera en dos turnos de 8 horas por día.

REFERENCIAS

[1] Reddy and S.V. Naidu (2013), WASTE HEAT RECOVERY METHODS AND TECHNOLOGIES.By C.C.S., Andhra University; G.P. Rangaiah, National University of Singapore.

[2] Desarrollo de prealentadores de aire compactos para recuperrar nergía de los gases de escape en calderas industriales de baja potencia. Eric Leobardo Ayala Tapia. Tesis (2005).

[3] Álvarez Morales, A. (2009). Invetigación Experimental para determinar la cantidad del fluido interno en termosifones bifásicos. Maestría. Instiotuto Politécnico Nacional.

[4] Secretaría del Medio Ambiente (2016). Solicitud de Infomación FOLIO: 0112000188716. Recuperado de: ciudadverde.sedema.df.gob.mx.

[5] Petróleos Mexicanos (2007). Hoja de datos de seguridad para sustancias químicas gas licuado del petróleo. Recuperado de: www.gas.pemex.com.mx/NR/rdonlyres/...FDE6.../HojaSeguridadGasLP_v2007.pdf R.

[6] Miranda Monografías de climatización y ahorro energético", Edit. Ceac, S.A., 1996.

[7] Pysmennyy Ye., Gershuni O., Polupan G., Carvajal Mariscal I., Sánchez Silva F., Ayala Tapia E. L. Desarrollo de intercambiadores de calor en base a Termosifones para aprovechar los gases de escape.III Congreso Bolivariano de Ingeniería Mecánica, Bolivia, 22 al 24 de Julio, 2003.

[8] Cleaver Brooks (s.f.) Recuperado 25 de Julio de 2016, de http://www.cleaver-brooks.com/Products-and-solutions/Boilers/Firetube/CB/Index.aspx.

[9] E. Pismennyi, G. Polupan, I. Carvajal Mariscal, F. Sánchez Silva and I. Pior. Handbook for transversely finned tubs heat exchanger design. Elservier, Academic Press, ISBN: 978-0-12-804397-4,201 (2016).

Competitividad en el mercado nacional de petrolíferos

Revisión comparativa de mercados competitivos de gasolinas y diesel y el mercado nacional

Reyes Carballo Saraí, Elisa Enriqueta de Jesús Sedas Larios, Sandra Soledad Morales García
Centro Mexicano para la Producción Más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México.
sareyesc@ipn.mx

***Resumen*— En la presente investigación se evalúa la relación que existe entre mercados con precios de gasolina y gas competitivos y la mediación de los Estados en los procesos de la liberación de los precios, así como la relación entre los mercados competitivos de gasolina y gas que tienen dominio de empresas Estatales y las capacidades de refinación nacional.**

Keywords*— *Competencia, Oferta, Petrolíferos, Mercado, Precios, Retos, Política Pública

I. INTRODUCCIÓN

La competitividad nacional (Michael Porter, 1999), se atribuye a la existencia de una ventaja competitiva en alguno de los sectores industriales, en razón de sus capacidades de exportación y como resultado de su desempeño en productividad (cantidad de output producido por unidad de capital invertido)[1].

En coincidencia con el enfoque de Porter, a nivel macroeconómico la competitividad es entendida por Fernando Fajnzylber, como la capacidad de un país para sostener y expandir su participación en los mercados internacionales y elevar simultáneamente el nivel de vida de su población, lo que exige un incremento en la productividad y por ende de un progreso técnico (Gracia, Hernández Maximiliano, 2008)[2].

Las economías mundiales líderes, como Estados Unidos de América y Reino Unido han sido los precursores del proceso de liberalización del mercado de gasolina y diésel y tienen actualmente mercados competitivos, a las que seguirían economías en desarrollo, tales como las economías emergentes BRIC (Brasil, Rusia, India y China). Estados Unidos se mantiene como uno de los grandes importadores mundiales de gasolina, al posicionarse en 2015 como el principal importador de gasolinas con volúmenes de valor de 20,458 millones de dólares (Aguilar Valenzuela, Rubén, 2016)[3], y es a la vez uno de los países de origen de las empresas más importantes en la refinación en el mundo.

Dicho país representa el esquema del mercado de hidrocarburos con menor grado de intervención del Estado sobre los precios, en comparación con los mercados de los BRIC.

La tendencia internacional de producción de petrolíferos entre 2004 y 2014, incluidos la gasolina y el diésel, ha sido la mayor participación de las empresas controladas por el Estado frente a la caída productiva de empresas de capital privado con presencia en el mercado internacional[4].

Tal tendencia no es exclusiva de las economías altamente desarrolladas, también se observa entre las economías emergentes BRIC con excepción de India, de tal forma que de las cinco empresas de operación global que se ubicaban entre las 21 empresas líderes petroleras del mundo en 2014 y que producían la mitad del crudo comercializado en el mundo, dos son controladas por el Estado, dos son de participación mayoritaria del Estado y una es de capital privado[4]:

Gazprom de capital privado con participación del Estado de Rusia[5], fue considerada la segunda empresa más grande en el mundo, con una producción de 8.8 millones de barriles de petróleo crudo equivalente (mbpce).

- Rosneft de propiedad del gobierno ruso[6], que se posicionaba como la quinta empresa más grande del mundo, al producir 4.7 mbpce.
- Petrochina propiedad del estado[7], ocupaba la posición seis al producir 4 mbpce.
- Petrobras de capital extranjero privado y de propiedad mayoritariamente del Estado de Brasil[8], ocupaba la posición 14 al producir 2.4 mbpce.
- Lukoil de capital privado y de origen ruso[9], ocupaba la posición 16 al producir 2.3 mbpce.

En el ranking también aparece Petróleos Mexicanos con la posición nueve, al registrar una producción de 3.6 mbpce. Sin embargo, y a diferencia de los países de origen de las empresas petroleras líderes, México ha registrado una capacidad insuficiente de refinación para satisfacer la demanda interna, así en 2015 se colocó como segundo importador más importante del mundo, con la adquisición de 571,600 barriles al día (426,600 de gasolina y 146,000 de diésel)[4].

Hay que destacar respecto a lo anterior que a partir de 2004 las 21 empresas petroleras líderes, habían registrado un crecimiento en la oferta mundial de petróleo y las empresas

controladas por el estado fueron las que tuvieron mayor crecimiento[4].

Para tener una visión integral del impacto de la intervención del Estado en mercados domésticos competitivos, cabe señalar que en circunstancias de mercado con características oligopólicas, las empresas que dominan mercado doméstico, tienen mayor influencia sobre la demanda y oferta nacionales[10].

Además de una participación mayoritaria de las empresas nacionales de los BRIC, se identifica como elemento común una alta capacidad de exportación de petróleo refinado, atribuido a la influencia de las empresas Estatales sobre los mercados domésticos.

II. MERCADOS COMPETITIVOS DE GASOLINAS Y DIESEL Y MEDIACIÓN DE LOS ESTADOS

Desde la liberalización del mercado de hidrocarburos entre la década de los noventa y la primer década del siglo XXI, cada gobierno de los BRIC ha intervenido de forma directa o indirecta sobre los precios y la propia dinámica de mercado y ha tenido impacto favorable para la productividad de las empresas nacionales y de participación y control del Estado, así como para propósitos del ámbito social y macroeconómico y la protección estratégica del sector.

Brasil inicio la liberalización en el mercado del petróleo en 1990, derivado de ello el Gobierno llevó a cabo reformas en torno a los subsidios que implicaron para Petrobras competir por primera vez con compañías internacionales de petróleo y firmas privadas de exploración en aguas profundas. A pesar de que la empresa mantuviera una actividad regular, una década después el gobierno Brasil reintrodujo controles sobre los precios del petróleo por cuestiones de inflación y la implícita alza escalonada de precios en 2007[11].

Desde entonces, el gobierno de Brasil ha generado controles directos e indirectos en el mercado de petrolíferos, a través del liderazgo y participación de Petrobras en el mercado; tal como el uso estratégico de utilidades de la empresa para financiar subvenciones y ajustes temporales sobre los impuestos federales en atención a picos en los precios internacionales de petróleo, como casos de control directo[11].

El margen de control indirecto que ha tenido el Gobierno en Brasil sobre el mercado doméstico de petrolíferos, y conforme a los principios de la ley de la oferta y la demanda en los mercados de competencia imperfecta, se puede atribuir a la importancia en participación que tiene Petrobras sobre el mismo y el peso que tiene el Estado sobre la toma de decisiones en la empresa.

Respecto al peso de los intereses nacionales sobre la empresa estatal, el 26 de abril de 2013 quedo documentado en el Formulario 20-F de Petrobras y la Comisión de Bolsa de Valores de Estados Unidos, que el Estado como accionista mayoritario de Petrobras pudo hacer que la empresa persiguiera los objetivos macroeconómicos y sociales del país, aun cuando esto implicará un efecto negativo sobre las utilidades de la empresa[11].

Con similitudes con mecanismos de control de Brasil, Rusia es identificado como el país de los BRIC con mayor impacto en el mercado local de petrolíferos, por los volúmenes de producción y comercialización, que lo posicionan como uno actores internacionales más importantes con incidencia en el comportamiento del mercado global. Como referencia en 2014, el gobierno Ruso era responsable de hasta el 98% de la actividad de refinación nacional y se consideraba uno de los países clave a nivel mundial en el restablecimiento de los precios del petróleo[11].

En China e India el proceso de las reformas en los mercados nacionales de petroliferitos ha sido más lento y sus gobiernos desde el inicio han jugado un rol implícito en la determinación del grado de desregulación y liberalización de los precios. Ambos países, se vieron obligados a retirar algunas reformas de liberalización de precios para restablecer controles, en el caso de China por cuestiones de inflación y en el caso de India por cuestiones electorales[11].

EL gobierno de China optó por implementar mecanismos indirectos pero frecuentes, dinámica reconocida por diferentes autores como “mercadeo gestionado por el Estado” y descrita como aquella en la que el Estado induce métodos para propiciar dinámicas específicas del mercado[11].

Para estudiar la existencia de formas intervención del Estado en los mercados domésticos de gasolina y diésel de los BRIC, los autores de The Oxford Institute for Energy Studies (TOIES) desarrollaron un método comparativo que calcula las variaciones en los precios internacionales (Pass-Through Coefficent/PTC[1]), considerando los valores de los impuesto *ad valorem* y los costos marginales de transporte e importación, y por medio del cual distinguen la diferencia entre precios domésticos y determinan como causa a los mecanismos de precios de cada Estado, más que a las variaciones de calidad de los combustibles[11].

El PTC les permitió observar que India y China tenían precios finales de gasolina y diésel más cercanos al precio internacional cuando iniciaban el proceso de desregularización, y después registraban precios por arriba de éstos, atribuido a subvenciones que adsorbían los costos de suministro y venta al por menor[11].

Tal comportamiento también se observó en Brasil y Rusia, donde los mecanismo de intervención por subvenciones, propiciaron que los precios domésticos al por menor de gasolinas y diésel registrados en 2013 fueran ligeramente superiores a los precios internacionales.

TOIES reveló que las variaciones de precios en el mercado de China, fueron generados por una política de control directa de los precios, en la que el Estado impone a las comercializadoras de petróleo (*Oil Marketing Companies*) los precios de distribución y de venta al público, a través de un precio real de distribución ubicado por debajo de los precios

[1] Método que permite estandarizar los datos y hacer comparaciones entre países basado en la proporción de cambio en los precios al por menos domésticos durante un periodo determinado (medio en moneda local) convertido al precio internacional comparable (convertido a moneda local) con el punto de referencia internacional medio en un periodo anterior al precio al por menor doméstico.

deseados de distribución de los OMC[11] (precios de refinería a precio de paridad comercial)[2].

También identificaron que en China, Brasil e India, existían controles indirectos sobre los precios basados en la participación en los mercados de las compañías estatales (*National Oil Companies*, NOC) y la efectiva colocación de precios resultante, tal es el caso de Petrobras que tenía en 2014 80% de participación en el segmento de refinería del mercado de petróleo brasileño[11].

De acuerdo a los mecanismos de control estudiados por TOIES, entonces se asocia la existencia de condiciones favorables para las empresas estatales en los mercados de los BRIC, a la posición del Estado como actor principal que interviene para propiciar que éstas tengan una productividad predominante en el mercado doméstico y mayores capacidades de exportación.

Bajo este enfoque, se considera entonces que México no ha definido una estrategia clara que busque posicionar a Pemex como empresa líder en la producción y refinación de petróleo en el mercado nacional y de frente al proceso de desregularización de las gasolinas y el diésel.

III. Mercados competitivos y capacidad de producción y refinación

Para revisar la relación que existe entre las capacidades de refinación y la existencia de condiciones competitivas y favorables a las empresas estatales en mercados domésticos de los BRIC; se presentan las estimaciones estadísticas sobre las capacidades de refinación de petróleo y disponibilidad después de cubrir la demanda doméstica de los países BRIC y México, con base en los últimos datos disponibles de volúmenes de producción de petróleo publicados por la Agencia Internacional de Energía (*International Energy Agency, IEA*).

Al evaluar los volúmenes de producción del crudo de petróleo y de la producción de petróleo refinado en millones de toneladas equivalentes de petróleo (mtep) en los BRIC y México, que registró la *IEA* en 2014, se observa un dominio en la actividad de refinación de al menos 54.50% que es hasta 7% menos que la de México, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

País	Capacidad de refinación de petróleo en los países del BRIC y México 2014		
	Producción de crudo (mtep)	**Petróleo refinado (mtep)**	**Porcentaje petróleo refinado**
India	42.39	234.23	552.56%
China	211.63	491.3	232.15%
Brasil	122.76	112.82	91.90%
Rusia	528.66	288.11	54.50%
México	144.79	67.95	46.93%

[a.] Elaboración propia con base en datos del *Energy Atlas* de la *International Energy Agency*.

Los porcentajes de petróleo que refinaban Rusia y Brasil en 2014, eran del 54.50% y 91.90% respectivamente, que representan en correspondencia 7.57% y 44.97% menos del 46.93% refinado por México.

No se puede realizar un comparativo directo con México de la variación de porcentajes de refinación en los mercados de China e India, ya que son países netamente importadores, cuyos registros disponibles sobre producción nacional, derivan de producción local y no consideran a los volúmenes de crudo importado y que son utilizados como insumos en la producción final de petróleo refinado.

Sin embargo, al hacer uso de los registros de volúmenes de petróleo comercializados a nivel internacional (Tabla 2), se estima que China con 503.34 mtep importados en agregado con los volúmenes producidos en el mercado doméstico (211.63 mtep), tiene un *stock*[3] nacional de 714.97 mtep, que representa una capacidad de refinación de petróleo del 68.72%; e India con 147.19 mtep importados en agregado con los volúmenes producidos en el mercado doméstico (42.39 mtep), tiene un *stock* nacional de 189.58 mtep, que representa una capacidad de refinación de petróleo del 123.60%.

Tabla 2

País	Comercio de petróleo en los países BRIC y México 2014
	Comercio neto de petróleo (exportaciones en cifras negativas e importaciones en cifras positivas) en mtep
Brasil	**9.39**
Rusia	**-377.19**
China	**319.92**
México	**-43.72**
India	**147.19**

a. Datos del *Energy Atlas* de la *International Energy Agency*.

Al evaluar los volúmenes de petróleo refinado consumido y los refinados en los países BRIC y México, que registra la *International Energy Agency*, se determina que en México existe hasta 17.5% menos volumen de petróleo refinado disponible que el volumen mínimo registrado en los países BRIC, aunado a su menor capacidad de refinación, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

País	Disponibilidad nacional de petróleo refinado después de cubrir la demanda doméstica en los países del BRIC y México 2014

[2] El precio de paridad comercial se obtiene calculando el 80% del precio de paridad de importación y el 20% del precio de paridad de importación

[3] En comercio internacional y a nivel país el *stock* se considera la cantidad de bienes a disponibles por un países por comercialización, ya se los producidos por empresas nacionales como por las extranjeras.

	Petróleo consumido (mtep)	Petróleo refinado (mtep)	Porcentaje de petróleo refinado disponible después del consumo doméstico
Brasil	124.75	112.82	-9.56%
Rusia	177.77	288.11	62.07%
China	503.34	491.3	-2.39%
México	93.16	67.95	-27.06%
India	178.42	234.23	31.28%

a. Elaboración propia con base en *Energy Atlas* de la *International Energy Agency.*

b.

Podemos identificar que la disponibilidad de petróleo refinado producido en los mercados domésticos de Rusia e India son los mayores de los BRIC y de acuerdo a las teorías de competitividad citadas, además en el caso del primero de ellos es uno de los proveedores internacionales más importantes y de los más significativos en la definición de los precios de gasolinas y gas globales.

China y Brasil son países que de acuerdo a las cifras de comercio de petróleo en 2014 (Tabla 2), al igual que México, tienen una balanza comercial negativa, lo cual se ve reflejado una disponibilidad de petróleo refinado negativa después del consumo doméstico (Tabla 3), sin embargo no afecta las proporciones de disponibilidad para el consumo interno, sus causas pueden estar relacionadas más con la exportación a otros mercados.

Rusia e India representan los mercados con mayor grado de disponibilidad de petróleo refina una vez cubiertas la demanda interna y la comercialización internacional, en los diferentes grados de exportación de cada país. Por tanto, se considera que son los países con mayor capacidad de almacenamiento, por un lado con un modelo de productor elevado de crudo y alta actividad de refinación y por otro lado un modelo de un importador de crudo con alta actividad de renovación.

En este sentido, México que antes de la reforma energética se posicionaba como productor líder de crudo en el mundo, y a deferencia de India y China, tiene disponibilidad de los recursos naturales para generar una mayor explotación, tiene ventajas competitivas que bajo una adecuada estrategia de control del mercado parta posicionar a Pemex le permitiría mejorar su capacidad de refinación y disponibilidad de volúmenes de origen nacional para almacenamiento.

Por último, se considera que el Proyecto de Política Pública de Almacenamiento Mínimo de Petrolíferos es la estrategia federal con algún grado de incidencia en la dinámica de competitividad del mercado nacional de gasolinas y diésel por los precios y seguridad nacional, basado en el almacenamiento de un volumen mínimo de gasolina, diésel y turbosina en todas las regiones del país. Así, plantea garantizar seguridad energética en México a través de un proceso a partir del cual en el año 2019, 2021 y hasta 2025 se creará un inventario que alcanzará volúmenes de almacenamiento mínimos de 5, 10 y 15 días, y será aplicable a comercializadores y distribuidores de productos petrolíferos que realicen ventas a estaciones de servicios o usuarios finales[13].

Sin embargo este proyecto, no involucra una revisión concienzuda de las capacidades futuras de refinación de Pemex y por ende de su grado de aportación al inventario nacional de almacenamiento que de acuerdo a las características de competitividad y las formas de intervención del Estado observadas en los BRIC relacionado con la expansión en mercados internacionales tiene un sector industrial de un país competitivo

Referencias

[1]. Porter, Michael E. "Ser competitivo". La venta competitiva de las Naciones. 1991.

[2]. Gracia, Hernández Maximiliano. *"Los determinantes de la Competitividad nacional. Análisis y reflexiones a partir de un marco teórico conceptual"*. Temas de Ciencia y Tecnología. Vol. 12. Núm. 36. Sept.-Dic. 2008. P.p. 15-16.

[3]. Aguilar Valenzuela, Rubén. *"Importación de gasolina"*. Opinión y análisis. El Economista. 23 de octubre de 2016. Disponible en *web*: http://eleconomista.com.mx/columnas/columna-especial-politica/2016/10/23/importacion-gasolina

[4]. Helman, Christopher. *"Las 21 empresas petroleras más grandes del mundo"*. Forbes México. 23 de marzo de 2015. [Fecha de consulta 08 de junio de 2017]. Disponible en *web*: https://www.forbes.com.mx/las-21-empresas-petroleras-mas-grandes-del-mundo/

[5]. Sitio *web* de Gazprom. About Gazprom. Actualizada a 2017. Disponible en *web*: http://www.gazprom.com

[6]. Sitio *web* de Rosneft. About Rosneft. Actualizada a 2017. Disponible en *web*: https://www.rosneft.com/

[7]. Sitio *web* de Petrochina. About Petrochina. Actualizada a 2015. Disponible en *web*: http://www.petrochina.com.cn/ptr/

[8]. Sitio *web* de Petrobras. Actualizada a 2017. Disponible en *web*: http://www.petrobras.com.br/en/

[9]. Sitio *web* de Lokoil. Company. Actualizada a 2017. Disponible en *web*: http://www.lukoil.com/

[10]. Facultad de Contaduría y Administración. Apunte electrónico de microeconomía. Universidad Nacional Autónoma de México. Pág. 20. Disponible en *web*: http://fcasua.contad.unam.mx/apuntes/interiores/docs/20172/contaduria/2/apunte/LC_1255_29096_A_Microeconomia.pdf

[11]. Fattou, Bassau; Santos de Oliveira, Carolina y Sen, Anupama. *"Gasoline and Diesel Pricing Reforms in the BRIC Countries: A comparison of Policy and Outcomes"*. The Oxford Institute for Energy Studies. University of Oxford. Número WPM 57. ISBN 978-1-78467-020-7. Enero de 2015.

[12]. International Energy Agency. Energy Atlas . Oil Infromation Statistics 2016. 2016. Disponible en *web:* http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/-1920537974

[13]. Proyecto de Política Pública de Almacenamiento Mínimo de Petrolíferos en la versión preliminar para consulta pública. Disponible en *web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/175984/Politica_Publica_Almacenamien_to_Mi_nimo_de_Petroli_feros.pdf*

Análisis de la transferencia de calor radiativa en un reactor solar termoquímico multicanal impregnado con $ZnFe_2O_4$

A.J. Guadarrama-Mendoza, H.I. Villafán Vidales, P.J. Valades-Pelayo, C.A. Arancibia-Bulnes.
Instituto de Energías Renovables, UNAM.
Temixco, Morelos, México
hivv@ier.unam.mx

H. Romero-Paredes
Área de Ingeniería en Recursos Energéticos, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.
Ciudad de México, México.
hrp@xanum.uam.mx

D. Riveros- Rosas
Instituto de Geofísica,UNAM.
Ciudad de México, México.
driveros@geofisica.unam.mx

Resumen— **La producción de hidrógeno y gas de síntesis a través de ciclos solares termoquímicos constituyen un opción prometedora para la producción sustentable de estos vectores energéticos debido a las altas eficiencias teóricas que se pueden alcanzar, las cuales oscilan entre el 65 y 80%. Para llevar a cabo estos procesos con energía solar se requieren reactores que operen con altas temperaturas y bajo un alto flujo radiativo concentrado. Hoy en día existen varios prototipos de reactores solares termoquímicos, que dependen de cómo se irradie el reactivo y de la fase del mismo; sin embargo, en los últimos años se ha propuesto el uso de reactores porosos donde el reactivo se encuentra soportado en algún material inerte poroso debido a las varias ventajas que presentan. Dentro de los diferentes tipos de soportes se encuentran los monolitos cerámicos, los cuales tienen patrones ordenados que pueden ser optimizados con procedimientos simplificados. En este trabajo se presenta un análisis de la transferencia de calor por radiación en un monolito multicanal recubierto con una película de $ZnFe_2O_4$. El modelo considera la radiación solar incidente proveniente del horno solar del IER, así como reflexión, absorción, emisión y la interferencia con las superficies internas y externas del monolito. El modelo radiativo se utiliza para analizar el efecto de los parámetros geométricos del medio poroso, como espesor de la película, diámetro y longitud del canal, en la distribución de temperaturas y flujo radiativo absorbido. Los principales resultados**

Keywords—Energía solar concentrada, combustibles solares, hidrogeno solar, vectores energéticos sustentables.

I. INTRODUCCIÓN

Los procesos solares termoquímicos constituyen un opción atractiva y prometedora para la producción sustentable de vectores energéticos como el hidrógeno y gas de síntesis debido a las altas eficiencias teóricas que se pueden alcanzar, las cuales oscilan entre el 65 y 80%. Dentro de estos procesos se encuentran los ciclos termoquímicos de dos pasos, en donde se utilizan óxidos metálicos. Estos ciclos son procesos muy atractivos ya que presentan varias ventajas, una de las principales es que se puede obtener H2 puro sin el uso de combustibles fósiles [1]. Para llevar a cabo estos procesos con energía solar es necesario desarrollar reactores químicos que operen a altas temperaturas y bajo flujos radiativos altamente concentrados. Desde hace algunos años se han propuesto diferentes prototipos de reactores para estudiar los diferentes ciclos termoquímicos [2]. Sin embargo, en los últimos años, ha incrementado el interés por el uso de reactores químicos que utilizan medios porosos cerámicos como soporte debido a las varias ventajas que presentan, entre las cuales están las siguientes: se evita el transporte de sólidos, por lo tanto todo el ciclo se puede realizar en el mismo reactor, se tiene una mayor área de contacto, lo cual ayuda a incrementar la conversión química y se tiene una baja caída de presión [3].

Dentro de los diferentes tipos de soportes porosos, se encuentran los monolitos, los cuales tienen patrones ordenados de diferentes formas [4]. Estos patrones permiten que los monolitos puedan ser fácilmente optimizados con procedimientos mucho más simples que para aquellos que se utilizan para estructuras tipo esponja, donde la porosidad es aleatoria. Aunque este tipo de procesos es relativamente simple, se han realizado pocos estudios en donde se analice el impacto de los parámetros geométricos de los monolitos en la distribución de temperaturas [5-9]. Algunos de estos trabajos se han enfocado al análisis de efecto que tiene la distribución de la dirección de la radiación incidente; sin embargo no se han encontrado estudios donde se analice el impacto que tiene la película reactiva junto con las características direccionales de la radiación en el desempeño del monolito.

En este trabajo se presenta un estudio de la transferencia de calor por radiación en un monolito de circonia recubierto con una película delgada de $ZnFe_2O_4$. El modelo considera la dirección de la radiación incidente al hacer un trazo de rayos por el método Monte Carlo en el concentrador, así como los

fenómenos radiativos dentro del monolito, como reflexión especular y difusa, absorción, emisión e interferencia de las paredes internas y externas del monolito. El modelo radiativo se utiliza para analizar el impacto que tienen los parámetros geométricos del reactor (diámetro y longitud del canal, espesor de la pelicula) en la distribución de flujo de calor y temperatura.

II. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

El monolito que se simuló es un cilindro de ZrO_2 de 64 mm de diámetro y 15 mm de longitud, formado por 199 canales cilíndricos de 3 mm de diámetro y 15 mm de longitud (Fig 1a). La Fig. b muestra la reconstrucción computacional del monolito real obtenida con un algoritmo de distribución creado por los autores específicamente para representar este tipo de monolitos. Este algoritmo empaqueta canales cilíndricos en un arreglo hexagonal considerando un espacio entre los canales y el límite del diámetro del monolito. En la reconstrucción se asume que los canales tienen 3 mm de diámetro, con un espacio de 1 mm entre cada canal y 4 mm del límite del borde del monolito, de esta manera se obtienen los 199 canales que se tiene en el monolito real (Fig.1a).

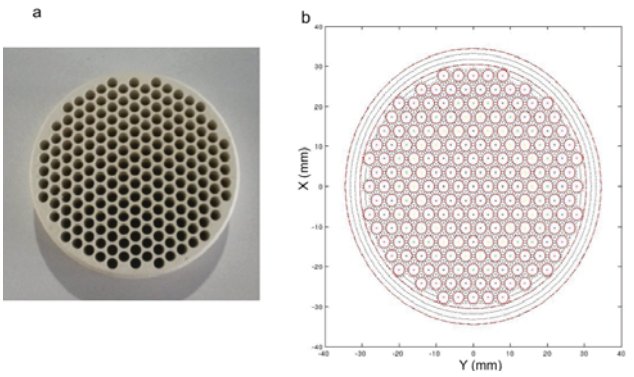


Fig.1.a) Fotografía del medio poroso y b) Reconstrucción computacional del monolito realizada con un algoritmo de distribución.

Por simplificación el modelo que se presenta en este trabajo se llevo a cabo para un solo canal del medio poroso, sin embargo la posición de este canal se puede cambiar la coordenadas de localización de otros canales del monolito. La parte frontal de los canales es irradiada con energía solar concentrada proveniente del horno solar de alto flujo radiativo del IER-UNAM. Este horno solar de 25 kWt se localiza en Temixco, Morelos, México y consiste en un arreglo de 409 espejos esféricos con forma hexagonal colocados en una estructura esférica. Las concentraciones pico que se alcanzan con esta estructura son de 18,000 soles (1 sol= 1kW/m2) [10].

El modelo desarrollado asume que la conducción y convección son despreciables comparado con la transferencia de calor radiativa. Lo anterior se debe a que este tipo de reactores operan a temperaturas muy altas, por lo tanto la transferencia de calor por radiación es el fenómeno dominante. El modelo radiativo se realiza con el método Monte Carlo y se asume que las paredes interiores del canal son grises, que absorben, emiten y reflejan especular/difusamente la radiación, por el interior de los canales fluye gas Argon, el cual no participa radiativamente. La superficie interior del canal está recubierta con una película delgada de $ZnFe_2O_4$. Las propiedades ópticas del sistema conformado por $ZnFe_2O_4$-ZrO_2 rodeado de Argón se calcularon con el método de matriz característica, que se describe más adelante.

III. MODELO MATÉMATICO

La simulación de la transferencia de calor radiativa se llevo a cabo en dos etapas. La primera de ellas consiste en el trazo de rayos del horno solar, de donde se obtienen los puntos de impacto en la apertura de cada canal y la dirección de propagación de cada rayo [10]. La segunda etapa es la simulación de la transferencia de calor radiativa en las paredes internas de canal, la cual se realiza con el método Monte Carlo (MC) y el método de diferencias finitas [11]. El primer método permite obtener la función de densidad de probabilidad de absorción de rayos, tanto para los rayos solares como los emitidos. Finalmente la distribución de temperaturas es obtenida utilizando el método de diferencias finitas, considerando el función de probabilidad obtenida con MC

A. Trazo de rayos en el concentrador solar

La información de los rayos solares es obtenida a traves del código del software Tonalli [10]. Tonalli utiliza el método de trazado de rayos para calcular la distribución de radiación solar en receptores planos alrededor del punto focal en concentradores solares. Los errores ópticos son considerados con la operación matemática de la convolución, en la ecuación (1) se muestra la definición de la convolución. Este programa calcula el perfil de distribución solar reflejada de la convolución de un error global en la distribución de las superficies de los espejos $g(\rho)$ y la distribución solar obtenida desde el sol $f(\rho)$:

$$(f * g)(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau)\, g(\rho - \tau)\, d\tau \tag{1}$$

donde la variable ρ es un ángulo radial para las distribuciones cónicas. La función error está definida como una distribución Gaussiana en dos dimensiones $g(\rho)$, ver la ecuación (2), donde la desviación estándar σ de esta distribución incluye todos los errores ópticos del sistema.

$$g(\rho) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{\rho^2}{2\sigma^2}\right] \tag{2}$$

Después de una reflexión de rayo, la ecuación (3) es utilizada para calcular la dirección del rayo reflejado.

$$\hat{r} = \hat{i} + 2\left(\hat{n} \cdot \hat{i}\right)\hat{n} \tag{3}$$

Donde $\hat{i}$ y $\hat{r}$ son los vectores normales para los rayos incidentes y reflejados, respectivamente. El vector $\hat{n}$ es el vector normal del punto de reflexión en la superficie del espejo.

Los puntos incidentes finales, para cada rayo, en el receptor son calculados con su vector normal de dirección y su energía equivalente de acuerdo con la partición de área y la intensidad relativa en el cono solar. El valor de irradiación

directa que se utilizó para llevar a cabo esta simulación fue de 1000 W/m^2, el coeficiente de reflectividad se fijo en un valor 1.0 y el error óptico fue considerado de 2 mrad. La distribución de flujo en el receptor se muestra en la Fig. 2.

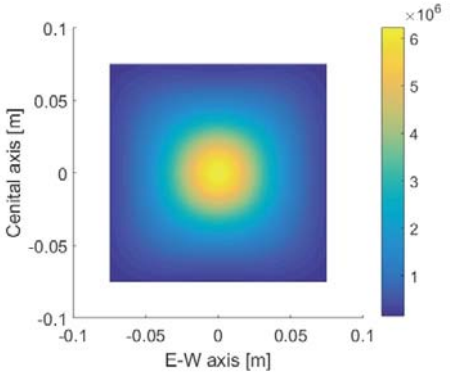


Fig.2. Distribución de flujo en el receptor.

B. *Trazado de rayos en el monolito*

El siguiente paso consiste en simular la propagación de la radiación solar dentro de los canales o poros del medio poroso utilizando el método de trazado de rayos Monte Carlo partiendo de la información obtenida previamente de una simulación del Horno Solar. Los rayos que impactan en la apertura de cada canal del medio poroso se propagan al interior del canal, simulando los diferentes procesos que pueden ocurrir en las diferentes interfases del medio compuesto por $ZnFe_2O_4$-ZrO_2 rodeado de argón. En las simulaciones se asume que el argon es un medio no participativo. Si el rayo que logra entrar al canal choca con las paredes internas, entonces una probabilidad constante determina si el rayo se refleja o se absorbe. Si se refleja, entonces se determina con otro número aleatorio si se refleja de manera difusa o especular. Si es especular, la dirección de propagación se calcula con la ecuación 3; y si es difusa, se calcula considerando una función de distribución Lambertiana. Finalmente la historia de cada rayo termina cuando se absorbe o cuando sale del canal ya sea por la apertura frontal o trasera.

Todo el proceso anteriormente descrito se repite para una cantidad de rayos estadísticamente representativa. Las temperaturas al interior del canal se obtienen con la siguiente ecuación:

$$\Delta S_j \sigma \varepsilon_j T_j^4 = E_e P_{e,j} + \sum_i^N P_{i,j} \Delta S_i \sigma \varepsilon_i T_i^4 \qquad (4)$$

Donde ΔS_j es el área de la superficie emisora, σ es la constante de Stefan- Boltzmann, ε_j es la emisividad del elemento j, y T_j es la temperatura del elemento j. El término $E_e P_{e,j}$ representa la fracción de radiación incidente que entra a la apertura del canal y que se absorbe en el elemento j. Este término es una matriz de coeficientes que se obtienen con el método Monte Carlo descrito anteriormente. Finalmente el sistema de ecuaciones obtenidas se linealiza y que resuelve al implementar el método de Gauss-Seidel.

IV. PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas utilizados en la simulación de trazado de rayos Monte Carlo fueron calculadas mediante la implementación del método de matriz característica, utilizado para el modelado de propiedades ópticas en películas delgadas [12,13], y toma en cuenta un arreglo de multicapas con diferentes propiedades ópticas. Finalmente la matriz característica de una multicapa M0 es obtenida realizando el producto entre las matrices características de cada una de las capas que componen la multicapa. Con las componentes de la matrizM0 se calcula la reflectancia y transmitancia de la multicapa como se muestra en (5) y (6), respectivamente.

$$r = \left| \frac{\left(m'_{11} + m'_{12} p_f\right) p_i - \left(m'_{21} + m'_{22} p_f\right)}{\left(m'_{11} + m'_{12} p_f\right) p_i + \left(m'_{21} + m'_{22} p_f\right)} \right|^2 \qquad (5)$$

$$\tau = \left| \frac{2 p_i}{\left(m'_{11} + m'_{12} p_f\right) p_i + \left(m'_{21} + m'_{22} p_f\right)} \right|^2 \qquad (6)$$

En estas dos ecuaciones, m'_{jk} representa los componente complejos de la matriz M', p_i y p_f son los valores de p para el medio incial y final, respectivamente. Con la ecuación (7) se calcula la absortancia (α) de la multicapa.

$$\alpha = 1 - r - \tau \qquad (7)$$

Este método requiere como entrada el índice de refracción complejo de los materiales involucrados. Por lo tanto para este caso se utiliza la información de Argón, ferrita de zinc y circonia. Para el argón se considera un valor constante de 1.0002820 [14] (Bideau-Mehu et al. 1981). Para la película de ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$) los datos se tomaron de dos fuentes: Sultan & Singh [15] para el rango de 0.2 a 2.5 μm y de Shimada et al. [16] para el rango de 2.5 a 10 μm. Para el soporte de zirconia (ZrO_2) del índice de refracción fueron obtenidos de Wood & Nassau [17] y los datos del coeficiente de extinción de Boulouz et al. [18], para un rango de 0.1 a 0.8 μm, y de Pecharroman et al. [19], para el rango de 0.8 a 10 μm.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. *Propiedades ópticas*

Para validar el uso del método de la matriz característica se calculó la transmitancia de una película delgada de $ZnFe_2O_4$ soportada en SiO_2 con una atmosfera de oxígeno. Estos resultados se compararon con los datos experimentales publicados en el trabajo de Sultan & Singh [15]. Como se puede observar en la Fig.3, la transmitancia calculada siguen la misma tendencia que las mediciones experimentales, aunque existe una diferencia de 12% en un máximo localizado en la longitud de onda de 0.75m, esto puede ser debido a que experimentalmente no se tiene un medio perfectamente homogéneo [13]. A pesar de esta diferencia, se puede apreciar que el método representa muy bien el comportamiento de los resultados experimentales en función de la longitud de onda.

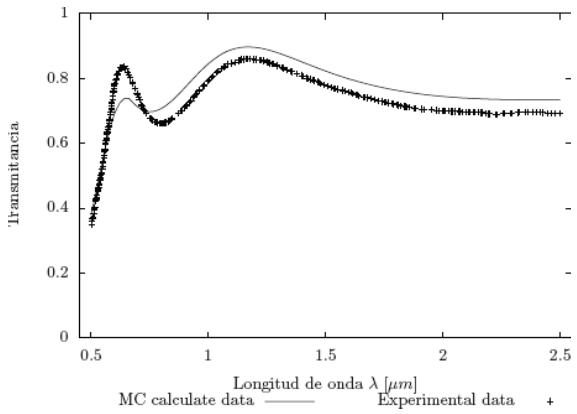
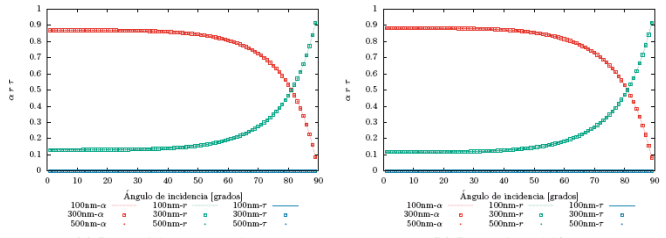


Fig.3. Transmitancia experimental de Sultan &Singh [15] (puntos) y calculada (línea) en función de la longitud de onda para una película de $ZnFe_2O_4$ soportada en ZrO_2 rodeada de argón.

Una vez validado el método, se calcularon las propiedades ópticas (transmitancia, aborsoptancia y reflectancia) del sistema multicapas $ZnFe_2O_4$-ZrO_2 rodeado de argón.

B. *Propiedades ópticas del sistema $ZnFe_2O_4$- ZrO_2*

Para el sistema ZrO_2-$ZnFe_2O_4$ se obtienen sus propiedades ópticas considerando 3 diferentes espesores para la capa de ferrita de zinc (100, 300 y 500 nm), mientras que, para la capa de zirconia, se considera un espesor de 1 mm, ambas capas rodeadas de una atmosfera de argón. En la Fig.4 se pueden observar dos gráficas que muestran la absortancia (α), reflectancia (*r*) y transmitancia (τ) del sistema para los diferentes espesores de película de ferrita de zinc, en función del ángulo de incidencia promediados sobre el espectro solar (entre 0.1 a 2.5 μm) (Fig.4a); y promediada en el rango de emisión del cuerpo negro a 2000K (entre 0.1 a 5 μm) (Fig.4b). Se puede observar que, en ambos casos, las propiedades ópticas no varían en función del espesor de la capa de ferrita de zinc, esto se debe a que la película tiene una transmitancia muy alta, por lo tanto en el calculo de las propiedades va a influir más la capa más gruesa, que corresponde al ZrO_2. La absorptancia en el espectro de emisión es ligeramente mayor que el espectro solar (0.87 para el espectro solar y 0.89 para el espectro de emisión). Por otro lado, la reflectancia mantiene mas o menos los mismos valores para ambos espectros.En lo que se refiere al impacto del ángulo de incidencia, en ambos casos, se observa que éste afecta importantemente a las propiedades ópticas del sistema, en ambos casos se observa que para ángulos de incidencia mayores a 70º la absorptancia comienza a decaer drásticamente hasta llegar a un valor de 0.1, mientras que la reflectancia comienza a incrementar hasta alcanzar un valor de 0.9.



(a) Rango del espectro solar (b) Rango de emisión

Fig.4. Absortancia (α), reflectancia (r) y transmitancia (τ) para el sistema $ZnFe_2O_4$-ZrO_2 en función del ángulo de incidencia y (a) promediadas sobre el rango del espectro y (b) sobre el rango de emisión de un puerpo negro a 2000 K.

C. *Simulaciones sin película reactiva*

Primero se realizo la simulación para el monolito de circonia sin película reactiva posicionándolo 5 cm fuera de foco del HOSIER, con el objeto de tener temperaturas más homogéneas en los canales del medio poroso. Cabe mencionar que las simulaciones solo se llevaron a cabo para cinco canales ubicados en diferentes posiciones radiales con el objeto de analizar el efecto de la posición en la distribución de temperaturas. En la Fig. 5 se muestra el perfil de temperaturas promediadas alrededor del perímetro del canal cilíndrico en función de la profundidad del canal para los ocho canales. Se puede observar que para cuando el medio poroso se coloca fuera de foco, las temperaturas de los canales es muy similar. Para el canal central las temperaturas pico son de 1950 K, mientras que para el canal más alejado del centro es de 1700K. En todos los casos la temperatura pico se ubica a los 2mm de la entrada y comienza a disminuir hasta llegar entre los 900-1000 K aproximadamente

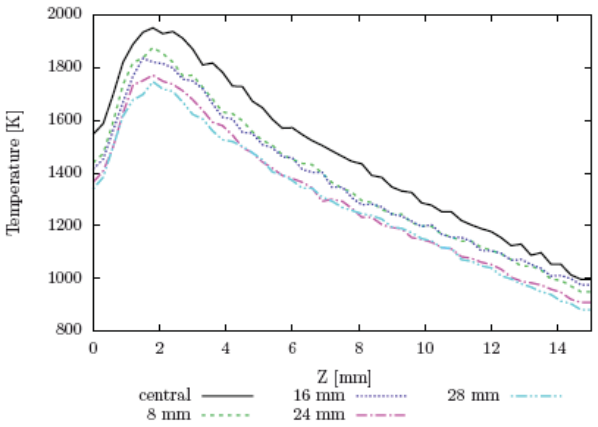


Fig.5. Temperatura perímetral promedio con respecto a la longitud del canal de 3 mm de diámetro sin película reactiva y a 5cm del foco del concentrador.

En la Fig. 6 se muestra la desviación estándar para los diferentes canales variando su longitud. En esta gráfica se puede observar que para las longitudes de 6mm y 8mm se obtienen los menores valores de desviación estándar para todos los canales; por lo tanto podemos decir que con estas dos longitudes tendremos las temperaturas más homogeneas a lo largo del canal. Posteriormente se hicieron simulaciones considerando que los canales tienen 4 mm de diámetro. La Fig.7 muestra la temperatura promedio perimetral a lo largo de los distintos canales con diámetro de 4mm y posicionado el monolíto 5cm fuera del foco del Horno Solar. En este caso el poro central tiene una temperatura máxima de los 2100K, mientras los otro canales tienen temperaturas máximas entre los 1800 y 1900K. Estas temperaturas máximas se encuentran a 2 mm de la entrada de radiación, y comienzan a decrecer

hasta llegar a los 1000-1100 K. Si comparamos estas temperaturas con las que se alcanzan cuando el canal tiene un diamétro menor, podemos observar que éstas son un poco mayores debido a que el canal tiene un mayor diámetro, y por lo tanto deja entrar más radiación solar concentrada. Sin embargo la diferencia no es mucho mayor, ya que es de aproximadamente 200 K.

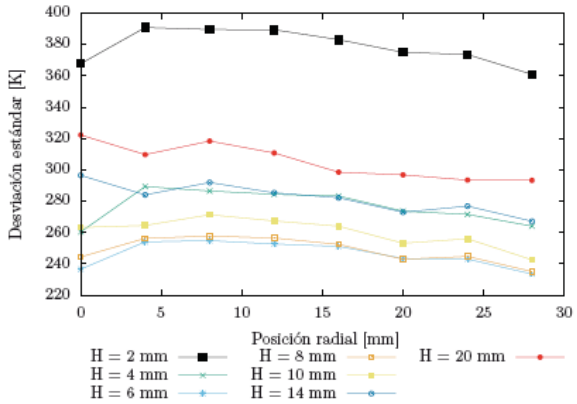


Fig.6. Desviación estándar con respecto a la posición radial del canal de 3mm de diámetro para distintas longitudes de canal a 5 cm del foco.

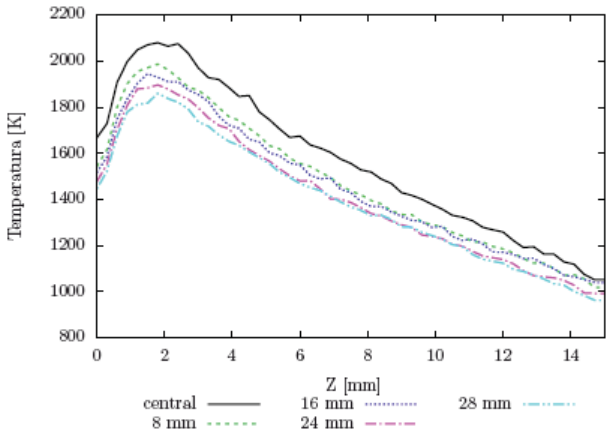


Fig.7. Temperatura perímetral promedio con respecto a la longitud del canal de 4mm de diámetro, sin película reactiva, y a 5cm del foco del concentrador.

Nuevamente, se realizó una serie de simulaciones para obtener una longitud óptima en función de la desviación estándar del perfil de temperaturas (Fig.8). Los resultados de estas simulaciones son similares que para el caso anterior, ya que las temperaturas más homogéneas se obtienen cuando el canal tiene longitudes de entre 6 y 8mm. Sin embargo, si comparamos las desviaciones estándar de los dos diámetros de canal, podemos ver que cuando el diámetro es mayor, la desviación estándar incrementa; por lo tanto se tienen temperaturas más altas, pero menos homogéneas.

D. Simulaciones con película reactiva

La simulaciones sin película reactiva nos indican que cuando los canales del medio poroso tienen 3mm de diamétro y longitudes de entre 6 y 8 mm se pueden obtener temperaturas mas homogéneas.

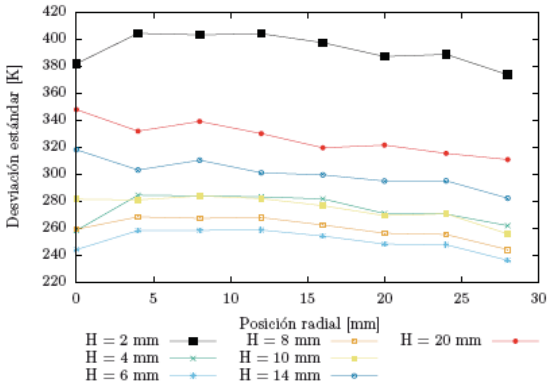


Fig.8. Desviación estándar con respecto a la posición radial del canal de 4mm de diámetro para distintas longitudes de canal a 5cm del foco y sin película reactiva.

Por lo tanto para las siguientes simulaciones, en las que se consideran las propiedades ópticas del sistema multicapas con ferrita de cinc, se asume que los canales tienen una longitud de 6 y 8mm y un diámetro de 3 mm y que el canal tiene una película de $ZnFe_2O_4$ de 100 nm.

Los resultados de las simulaciones para cuando el canal tiene 6mm de longitud muestran que el canal central alcanza una temperatura máxima los 3000K, mientras que los otros canales alcanzan temperaturas entre los 2700 y 2900 K. Estas temperaturas se alcanzan a 1mm de la entrada del canal y comienza a decrecer hasta alcanzar entre los 1500 y 1600 K (Fig.9).

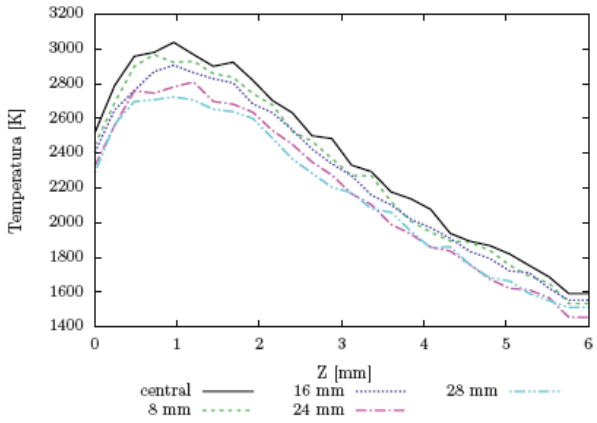


Fig.9. Temperatura perímetral promedio con respecto a la longitud del canal de 3mm de diámetro y 6 mm de longitud, con película reactiva, y a 5cm del foco del concentrador.

La tabla 3.10 muestra las temperaturas máximas y mínimas, así como la desviación estándar. En ella se puede observar que para algunos canales se alcanzan picos de temperatura cercanos a los 4000K, y las mínimas rondan en los 1100K. Si se observa la desviación estándar, se nota que los valores son menores que cuando se tiene un canal más largo. Sin embargo, sigue mostrando que el perfil de temperaturas no es tan homogéneo.

Radio (mm)	*T. prom. (K)*	*σ (K)*	*T. max. (K)*	*T. min. (K)*
0	2,363.44	581.17	3,918.96	1,074.06
8	2,303.80	578.08	3,723.21	1,248.89
16	2,268.45	565.12	3,602.00	1,184.49
24	2,181.66	549.04	3,580.77	1,140.78
28	2,162.01	528.62	3,419.72	1,126.30

Tabla 1. Temperatura promedio, máxima y mínima, desviación estándar, de temperaturas en la superficie interna del poro de 3 mm de diámetro y 6mm de longitud ubicado a 5cm del foco del concentrador con película reactiva de 100nm de espesor.

En la Fig.10 se muestra la temperatura perimetral promedio para un canal de 3mm de diámetro y 8mm de longitud. De forma similar al caso anterior, los canales alcanzan temperaturas máximas de entre 2700-3000K que se alcanzan a 1 mm de la entrada, la cual va disminuyendo hasta alcanzar los 1300-1400K al final del canal. En la tabla 2 se muestran las temperaturas promedio, máxima y mínima, así como la desviación estándar del perfil de temperaturas este caso. De igual forma se puede observar que se obtienen temperaturas puntuales máximas cercanas a los 4000K, mientras que las temperaturas puntuales mínimas rondan en los 1000K. Comparando la desviación estándar de este caso con el anterior, tenemos un perfil aún menos homogéneo, ya que la desviación estándar esté entre los 600 K, mientras que para el caso anterior esta entre los 500 K.

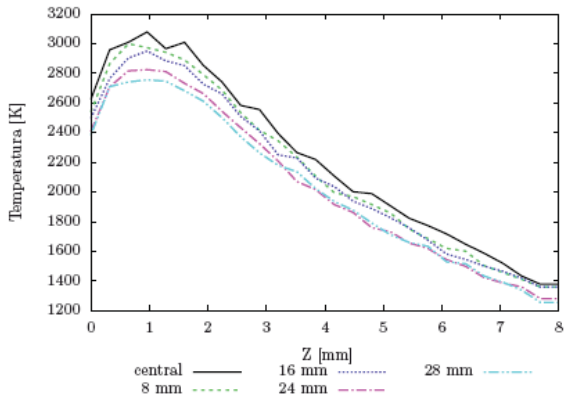


Fig.10. Temperatura perímetral promedio con respecto a la longitud del canal de 3mm de diámetro y 8 mm de longitud, con pélicula reactiva, y a 5cm del foco del concentrador.

Radio (mm)	*T. prom. (K)*	*σ (K)*	*T. max. (K)*	*T. min. (K)*
0	2,215.57	636.16	3,912.72	968.74
8	2,149.84	627.11	3,695.95	1,111.33
16	2,121.58	615.42	3,656.68	1,088.39
24	2,038.40	595.93	3,547.71	1,073.13
28	2,021.71	580.61	3,372.13	1,032.78

Tabla 2. Temperatura promedio, máxima y mínima, desviación estándar, de temperaturas en la superficie interna del poro de 3 mm de diámetro y 8mm de longitud ubicado a 5cm del foco del concentrador con película reactiva de 100nm de espesor.

VI. CONCLUSIONES

A. En este trabajo se analizó la transferencia de calor radiativa en el interior de un reactor solar basado en un medio poroso multicanal de circonia recubierto con una película delgada de ferrita de zinc. Se realizaron simulaciones en donde se consideraba al soporte de zirconia sin la película reactiva, con el fin de evaluar el efecto de colocar el monolíto poroso fuera de la zona focal, así como evaluar parámetros geométricos del receptor de zirconia. Al posicionar el receptor 5cm fuera de foco se encontró que se obtenían perfiles de temperatura muy similares entre los diferentes canales. Por esta razón se propone sacar el receptor del foco del concentrador para obtener una distribución de radiación y temperatura más homogénea en todos los canales del medio poroso. Se hicieron pruebas modificando los siguientes parámetros geométricos: el diámetro y la longitud de canal. De estas simulaciones se encontró que cuando los canales tienen un diámetro de 3mm y una longitud de 6mm se obtienen temperaturas más homogéneas.

Al agregar la película de ferrita de zinc, nos percatamos de la importancia de considerar en las simulaciones las propiedades ópticas de los materiales involucrados. Al comparar las simulaciones sin película de óxido metálico con las que sí la tenían, se pudo observar un cambio drástico en la temperatura obtenida. Al analizar las propiedades ópticas del sistema $ZnFe_2O_4/ZrO_2$ por el método de la matriz característica, se encontró que la pélicula de $ZnFe_2O_4$ es muy transparente, por lo tanto las propiedades ópticas de la zirconia tienen un mayor efecto en la distribución de temperaturas.

De todas las simulaciones realizadas se encontró que para llevar a cabo de manera más eficiente la reacción de reducción de ferrita de zinc se recomienda tener un medio poroso de 3 mm de diámetro y 6mm de largo colocado a 5cm del foco del concentrador.

Reconocimientos

Los autores agradecen el apoyo económico recibido por el proyecto DGSPA-PAPIIT-UNAM IA10117 “Modelado de Modelado de reactores solares termoquímicos basados en receptores volumétricos porosos”. También se agradece el apoyo recibido por parte del Instituto de Energías Renovables (IER-UNAM), a través del Centro Mexicano de Innovación en Energía Solar (CeMIE-Sol), en el marco de la Convocatoria 2013-02, del FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA, dentro del Proyecto Estratégico No. 10 con título: combustibles solares y procesos industriales (CoSolPi), por medio del cual fue posible desarrollar la investigación.

Referencias

[1] A. Steinfeld, "Solar thermochemical production of hydrogen-a review", Solar energy , vol. 78 (5), pp. 603–615, 2005.

[2] H.I. Villafán-Vidales, C.A. Arancibia-Bulnes, D. Riveros-Rosas, H. Romero-Paredes, C.A. Estrada, "An overview of the solar thermochemical processes for hydrogen and syngas production: Reactors, and facilities", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 75, pp. 894-908, 2017.

[3] C. Agrafiotis, M. Roeb, A. G. Konstandopoulos, L. Nalbandian, V. Zaspalis, C. Sattler, P. Stobbe, A. Steele, "Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors", Solar Energy, vol. 79 (4), pp. 409–421, 2005.

[4] F. Gomez-Garcia, J. González-Aguilar, G. Olalde, M. Romero, "Thermal and hydrodynamic behavior of ceramic volumetric absorbers for central receiver solar power plants: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 57, pp. 648-658, 2016.

[5] A. Carotenuto, G. Ruocco, F. Reale, "Heat exchange in a multi-cavity volumetric solar receiver", Solar Energy, vol. 46 (4), pp. 241-248, 1991.

[6] A. Akolkar, J "Tomography based pore-level optimization of radiative transfer in porous media", International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 54 (23-24), pp. 4775-4783, 2011.

[7] F. Gomez-Garcia, J. Gonzalez-Aguilar, S. Tamayo-Pacheco, G. Olalde, M. Romero, "Numerical analysis of radiation propagation in a multi-layer volumetric solar absorber composed of a stack of square grids", Solar Energy, vol. 121, pp. 94-102, iSES Solar World Congress 2013 (SWC2013) 2015

[8] H.-J. Lee, J.-K. Kim, S.-N. Lee, Y.-H. Kang, "Consistent heat transfer analysis for performance evaluation of multichannel solar absorbers", Solar Energy, vol. 86 (5), pp. 1576-1585, 2012.

[9] C. Argento, D. Bouvard, "A ray tracing method for evaluating the radiative heat transfer in porous media", International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 39 (15), pp.3175-3180, 1996.

[10] D. Riveros-Rosas, J. Herrera-V_azquez, C. A. Pérez-Rabago, C. A. Arancibia-Bulnes, S. Vázquez-Montiel, M. Sánchez-González, F. Granados-Agustín, O. Jaramillo, C. Estrada, "Optical design of a high radiative flux solar furnace for mexico", Solar Energy, Vol. 84 (5), pp.792 -800, 2010.

[11] P. Valades-Pelayo, H. Romero-Paredes, C. Arancibia-Bulnes, H. Villafán-Vidales, "Geometric optimization of a solar cubic-cavity multi-tubular thermochemical reactor using a monte carlo-finite element radiative transfer model", Applied Thermal Engineering, vol. 98, pp. 575–581, 2016.

[12] Born, M. & Wolf, E. (2000), Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, CUP Archive.

[13] Valadés-Pelayo, P. J., Arancibia-Bulnes, C. A., Salgado-Tránsito, I., Villafán-Vidales, H. I., Peña-Cruz, M. I. & Jiménez-González, A. E. (2016), 'Effect of photocatalyst film geometry on radiation absorption in a solar reactor, a multiscale approach', Chemical Engineering Science, Vol.161, pp.24-35 ,2016.

[14] Bideau-Mehu, A., Guern, Y., Abjean, R. & Johannin-Gilles, A., 'Measurement of refractive indices of neon, argon, krypton and xenon in the 253.7–140.4 nm wavelength range. dispersion relations and estimated oscillator strengths of the resonance lines', Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 25(5), pp.395–402, 1981.

[15] Sultan, M. & Singh, R, 'Structural and optical properties of rf-sputtered znfe2o4 thin films', Journal of Physics D: Applied Physics,vol. 42(11), pp. 115306, 2009.

[16] Shimada, T., Tachibana, T., Nakagawa, T. & Yamamoto, T., 'Site occupation study of znfe 2 o 4 and nife 2 o 4 by far-infrared reflectivity', Journal of alloys and compounds 379(1), 122–126, 2004.

[17] Wood, D. L. & Nassau, K., 'Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria', Applied Optics,vol. 21(16), pp. 2978–2981, 1982.

[18] Boulouz, M., Boulouz, A., Giani, A. & Boyer, A., 'Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by rf reactive magnetron sputtering', Thin Solid Films, vol. 323(1), pp. 85–92, 1998.

[19] Pecharroman, C., Ocana, M. & Serna, C. (1996), 'Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared', Journal of applied physics, vol. 80(6), pp.3479–3483 (1996).

Síntesis de biodiesel empleando catalizadores heterogéneos de silicatos de Zinc

Alfredo Rosales Jasso, Graciela Arias García.
J. Guadalupe Télles Padilla, María de los Angeles Nájera Rivera, Claudia Guadalupe Hernández Ramos.
Depto. de Síntesis de Polímeros
Centro de Investigación en Química Aplicada
Saltillo, Coah. México
alfredo.rosales@ciqa.edu.mx

Resumen— Se evaluaron catalizadores sintetizados a partir de NaOH, SiO_2 y cloruro de zinc obteniéndose resultados bastante atractivos en la obtención de ésteres metílicos (biodiesel) y glicerina, ya que tanto el rendimiento del biodiesel (>95 %) como la pureza de la glicerina (>90 %) son bastante aceptables cuando se trata el aceite a temperatura superiores los 80 °C.

Keywords—biodiesel;silicato de zinc;silica;glicerina.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías de producción de biodiesel a partir de cultivos oleaginosos, empleando catalizadores heterogéneos son importantes debido a las ventajas, en comparación con la catálisis homogénea, que se han confirmado: rendimientos más altos debido a la ausencia de jabones de los ácidos grasos [1], diseño más simple debido a que no hay etapas de separación y purificación [2], alta pureza de glicerina con muy bajo contenido de agua y no hay sales contaminantes [3].

El principal atractivo de los Cultivos oleaginosos no comestibles es que pueden ser cultivados en terrenos ociosos que no son adecuados para los cultivos de alimentos y el costo del cultivo es mucho menor debido a que estos cultivos se pueden sustentar razonablemente con altos rendimiento sin un cuidado intensivo [4,5].

Uno de los primeros intentos de usar como catalizador un silicato de zinc para la transesterificación del aceite es mencionado en la patente inglesa GB795573 donde se describe su uso en la transesterificación de aceite de coco a 250-280 ºC [6]. Sin embargo, este catalizador da lugar a una lixiviación de Zn debido a la formación de jabón de zinc por utilizar una temperatura muy alta [7].

El silicato de zinc tipo hemimorfita también se ha reportado como catalizador usando una relación molar aceite-metanol de 1:60, donde la reacción de transesterificación se llevó a cabo por cuatro horas a 90°C [8].

En el presente trabajo se muestran los resultados de la síntesis y evaluación de catalizadores para la obtención de biodiesel a partir de aceite de Jatropha curcas, preparándolos a partir de NaOH, SiO_2 y $ZnCl_2$.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A. Equipo

Se obtuvieron los patrones de difracción de rayos X empleando difractómetro de rayos X DOBEL D5000.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los productos de tranesterificacion se obtuvieron con un equipo JEOL 300 Mhz.

B. Metodologia

1) Preparación de catalizdores.

La silica se suspende en 500 mL de agua desinonizada. Se agrega el NaOH solido gradualmente, manteniendo la temperatura a 80-85 °C. Por separado se disuelve el $ZnCl_2$ en 250 mL de agua desinonizada y se agrega por goteo sobre la solucion de NaOH/SiO2. El solido formado se filtra y se lava con 500 mL de agua desinonizada.

2) Reacción de Transesterificación.

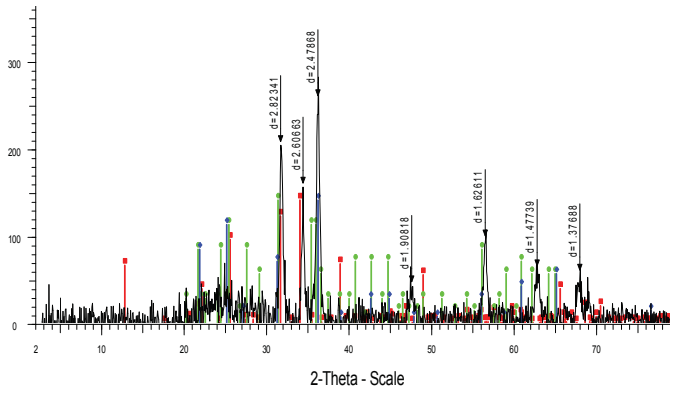
En la reacción de transesterificación se exploraron las siguientes condiciones:

Temperatura de 70 a 100°C.
Concentración de catalizador; 1 a 2 % p/v
Tiempo de reacción: 1 a 2 horas.
Relación molar de aceite/ metanol: 10/1 a 20/1

El avance de la reaccion de determinó por espectroscopía RMN- FT.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los patrones detectados por difracción de rayos X de estos catalizadores se asemeja a una mezcla de Silicatos de zinc de diferente sistema cristalográfico: romboédrico, triclínico y ortorrómbico (**fig. 1**).



~cat SiZn10 - File: SiZn10.RAW - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 80.000 ° - Step: 0. 060 ° - Step time: 3. s - Temp.: 25 °C (Room) - Tim e Started: 2 s - 2-T.
■85-0453 (C) - Willemite - Zn2(SiO4) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Rhombohedral - I/Ic PDF 2.5 - S-Q 16.4 % -
●19-1479 (N) - Zinc Silicate - Zn2SiO4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - I/Ic PDF 1. - S-Q 41.8 % -
♦14-0653 (N) - Zinc Silicate - Zn2SiO4 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - I/Ic PDF 1. - S-Q 41.8 % -

Figura 1. Comparación de Difractograma de Silicatos de Zinc preparados *vs* silicatos reportados.

A. Efecto de la Cantidad de zinc en el catalizador.

Se evaluaron catalizadores que se prepararon empleando diferentes cantidades de $ZnCl_2$.

Tabla 1. Cantidades empleadas en la preparación de catalizadores con SiO_2/NaOH/$ZnCl_2$

		$ZnCl_2$			
	SiO_2	10%	20%	40%	60%
gr	19.868	1.986	3.973	7.947	11.921
Clave de muestra		SiZn10	SiZn20	SiZn40	SiZn60

El tiempo al que se alcanza el 100% de conversión del triglicérido en metil ésteres se ubicó en 1.45 horas. Los silicatos de Zinc preparados con 10 y con 60 % de $ZnCl_2$ mostraron el mismo patrón de conversión en la obtención del biodiesel (**Fig. 2**).

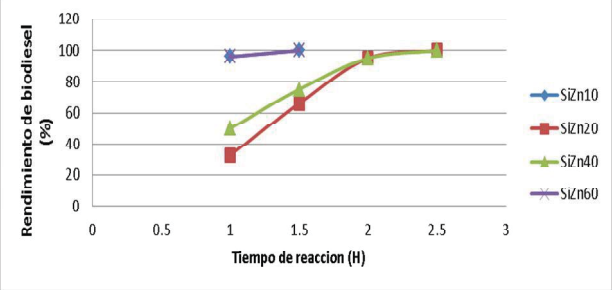


Fig. 2. Obtención de biodiesel catalizada con silicatos de Zinc preparados con 10 al 60 % de $ZnCl_2$ (85 °C, 1.5 % p/p de catalizador, MeOH:aceite 10:1 mol).

B. Efecto de la Concentración de catalizador.

Para evaluar el efecto de la concentración de catalizador se escogió una temperatura de 80 °C y un tiempo de reacción de 1 hora La proporción molar de Metanol: aceite se escogió 10:1.
Se decidió descartar evaluaciones con más del 2% de catalizador considerando que si se aumenta la cantidad de catalizador el costo del proceso se incrementaría.
La diferencia del rendimiento de biodiesel es solo del 4 % al usar 1.5 y 2 % de catalizador (Fig. 3).

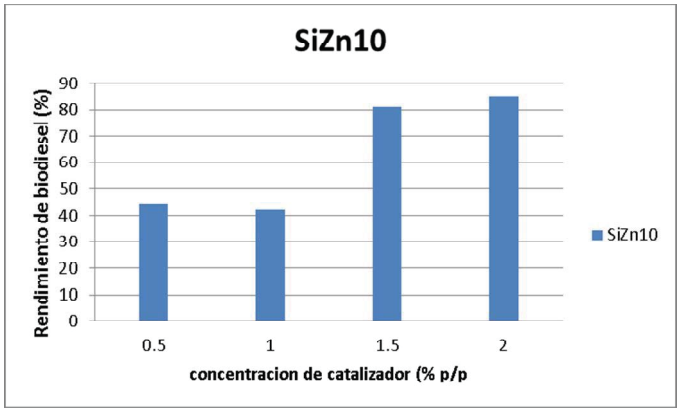


Fig. 3. Obtención de biodiesel catalizada con diferentes concentraciones de silicato de Zinc preparado con 10 % de $ZnCl_2$ (1 hr, 80°C, MeOH: aceite 10:1 mol).

Los catalizadores de zinc al pasar de 1 a 1.5 % p/p ofrecen un rendimiento competitivo con catalizadores que pueden ser considerados convencionales como el NaOH.

C. Efecto de la Temperatura.

El intervalo de temperatura estudiado, de acuerdo a los antecedentes reportados para catalizadores heterogéneos, se ubica entre 60 y 200 °C. En nuestro caso buscamos emplear condiciones relativamente suaves para no elevar los costos de producción. Al emplear 1.5 % p/p de catalizador se obtienen resultados aceptables en una hora de reacción, para evaluar el efecto de la temperatura se exploró solo hasta 100 °C para evitar el uso de equipo de alta presión.

Las condiciones de transesterificación en esta etapa fueron:
Temperatura: 60 a 100 °C.
Concentración de catalizador: 1.5 %.
Tiempo de reacción: 1 hora.
Relación de metanol:aceite 10:1 mol

Al aumentar de 80 a 90 °C se observó un incremento del 5% en el rendimiento del biodiesel, mientras que al pasar de 80 a 100 °C el incremento es del 9%, prácticamente medio punto porcentual por cada grado de incremento (**Fig. 4**).

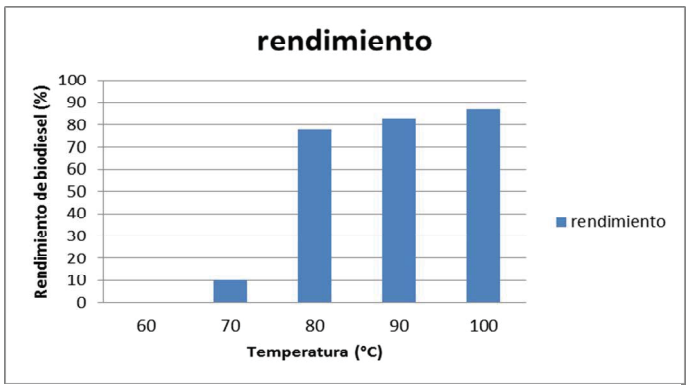


Fig. 4. Obtención de biodiesel a diferentes temperaturas con silicato de Zinc preparado con 10 % de $ZnCl_2$ (1.5 % catalizador, 1 hr MeOH:aceite 10:1 mol.**)**

Esto indica que se puede usar temperatura de 100 °C si se requieren tiempos alrededor de 1 Hora o bien se puede usar tiempos de 1.5 horas a 90 °C para acercarnos al 100 % de conversión.

D. Efecto de la relación molar de metanol: aceite.

La transesterificación es una reacción reversible, es decir, se necesita un gran exceso de alcohol para forzar la reacción hacia la formación de los productos buscados: biodiesel y glicerol. Sin embargo un exceso de metanol dificulta la separación del glicerol y disminuye la calidad tanto de éste como del biodiesel mismo por lo que es importante definir este parámetro. Las relaciones de moles de metanol a moles de aceite, reportadas en estudios de catalizadores heterogéneos, fluctúan entre 5:1 hasta 20:1 ya que proporciones mas altas conducen a los problemas antes mencionados.

En una primer aproximación en nuestro caso comparamos los diferentes catalizadores preparados con $ZnCl_2$ a dos relaciones molares metanol: aceite= 20:1 y 10:1 mol a 85-90 °C, después de 1.5 horas de reacción (**Fig. 5**).

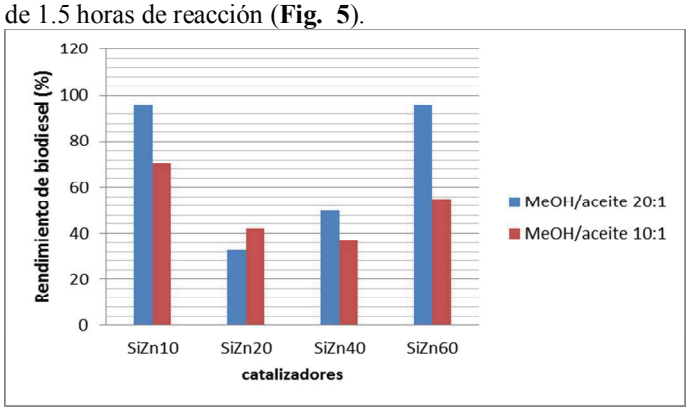


Fig. 5. Obtención de biodiesel catalizada con silicatos de Zinc preparados con 10 al 60 % de $ZnCl_2$ y diferentes relaciones MeOH:aceite (85-90 °C, 1.5 hr, 1.5 % catalizador**).**

Al analizar el efecto del tiempo de reacción se observó que los rendimientos después de la primer hora de reacción muestran diferencias importantes (**Fig. 6**), principalmente en los sistemas con los dos catalizadores de mayor actividad (SiZn10 y SiZn60), que fueron preparados con 10 y 60 % p/p de $ZnCl_2$.

En estos casos hay una disminución del rendimiento de biodiesel del 25 y 40 %, al bajar la proporción molar de metanol: aceite de 20:1 a 10:1. Sin embargo 45 minutos más tarde cuando los sistemas con la relación molar 20:1 alcanzan el 100 de conversión, los sistemas con la relación molar 10:1 prácticamente se acercan también al 100 de conversión. Esto implica que si se quieren tiempos de reacción relativamente cortos (alrededor de 1.45 minutos) se deberán usan proporciones altas de metanol, de lo contrario los tiempos de reacción se irán a las 2 horas de reacción.

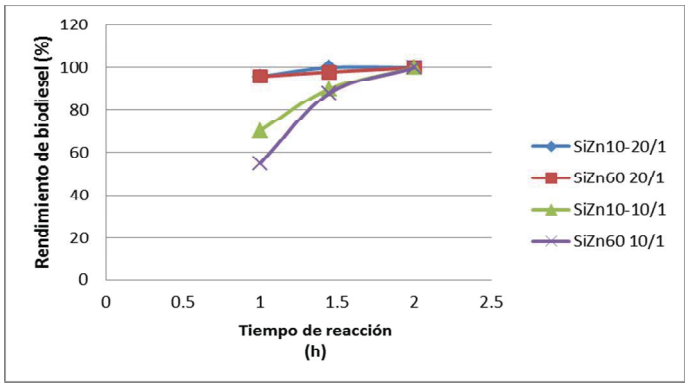


Fig. 6 . Obtención de biodiesel catalizada con silicatos de Zinc preparados con 10 y 60 % de $ZnCl_2$ y diferentes relaciones molares MeOH:aceite (85-90 °C, 1.5 hr, 1.5 % catalizador**).**

De estos resultados se desprende que si el procedimiento para recuperar el metanol representa un incremento en costos de producción se puede optar por bajar la proporción de metanol a una relación molar de 10:1 pero se tendría que extender el tiempo de reacción hasta dos horas para alcanzar una conversión del 100 % de biodiesel.

Los catalizadores que han mostrado mejores rendimientos fueron usados en procesos de transesterificación sucesivos. Para determinar la variación en la actividad del catalizador , se emplearon las condiciones de este estudio como condiciones de referencia: (85-90 °C, 1.5 % p/p de catalizador, relación molar de MeOH: aceite de 10:1, excepto que en estos experimentos se empleó 1 hora con 45 minutos.

El catalizador SiZn10 obtenido al tratar el silicato de sodio con 10 % de $ZnCl_2$ mantiene su actividad produciendo entre el 95 y 100 % de rendimiento de biodiesel durante 3 ciclos de transesterificación (**Fig. 7**) lo cual lo hace un prospecto para evaluar el impacto económico de esta característica en el proceso industrial de obtención de biodiesel, ya que el hecho de poder reciclarse en el mismo proceso disminuye los gastos de operación.

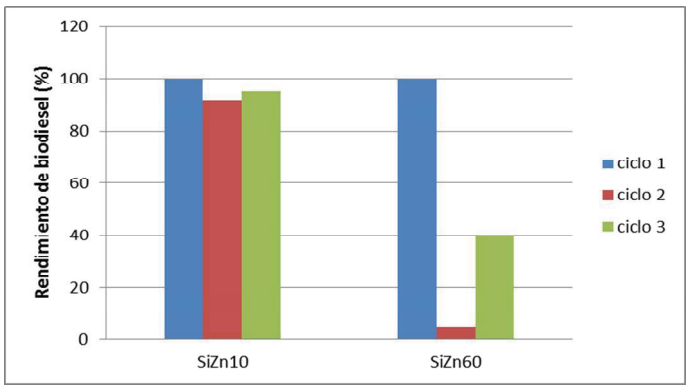


Fig. 7. Catalizadores de silicatos de zinc. Rendimiento de biodiesel durante varios ciclos de transesterificación (85-90 °C, 1.5 hr, 1.5 % cat, MeOH:aceite 10:1 mol)**.**

El producto de reacción se deja en reposo 2 horas para separar las fases y destilar el metanol. La muestra de glicerina se analizó por termo-gravimetría y se observó que en el patrón de pérdida de peso el 90.8 % corresponde a la pérdida por evaporación de la glicerina que ebulle a 290ºC (**Fig. 8**). La pérdida de peso observada en el intervalo de 320 a 360 °C puede corresponder a los metil ésteres (biodiesel) detectados por gases-masas, el resto corresponde a los mono y diglicéridos del aceite.

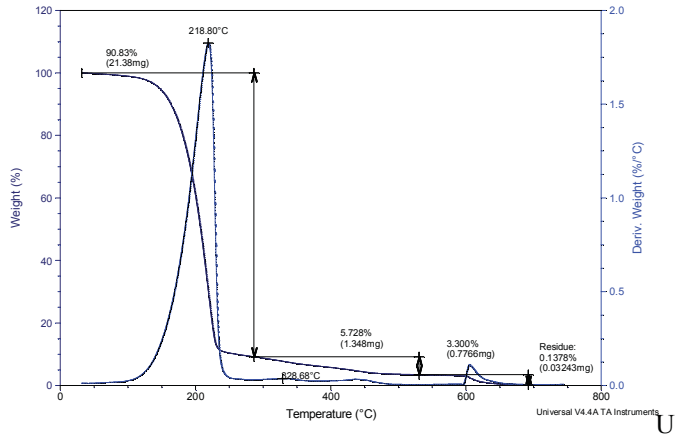


Fig. 8. Termograma de la glicerina separada después de quitar la fase de biodiesel por sedimentacion.

IV. Conclusiones.

Actividad de los silicatos de zinc

Los catalizadores preparados a partir de $NaOH/SiO_2/ZnCl_2$ mostraron una actividad bastante aceptable, siendo los mas activos los que se prepararon con 10 y 60 % p/p de $ZnCl_2$. La actividad de estos catalizadores permite obtener 100 % de conversión del aceite en biodiesel. La actividad observada del $ZnCl_2$ es de 40% mientras que la del ZnO es del 80% a 140 °C y 10 horas de reacción, por lo que se puede asegurar que la actividad observada no es debida a residuos de $ZnCl_2$ o de ZnO.

Efecto de la Concentración de catalizador.

Al pasar del 1.5 al 2 % p/p de catalizador el incremento en rendimiento de biodiesel es solo de 4 %, por lo que se decide definir el 1.5 % de catalizador como concentración máxima a usar.

Efecto de la Temperatura.

Se puede seleccionar entre 1 hora a 100 °C ó 1.5 horas a 90 °C para acercarnos al 100 % de conversión de aceite a biodiesel.

A. Abreviaturas y Acrónimos.

MeOH: metanol.
NaOH: hidróxido de sodio.
SiO_2: oxido de silicio o silica gel.
$ZnCl_2$: cloruro de zinc.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de SENER al proyecto Clúster Bioturbosina – 248090.

Referencias

[1] M. Bloch, L. Bournay, D. Casanave, J.A. Chodorge, V. Coupard, G. Hillion, D. Lorne, "Fatty acid esters in Europe: market trends and technological perspectives", Oil & Gas Science and Technology – Review 63 (2008) 405–417 IFP.

[2] P. Cariou, "Biodiesel: 2nd Generation Technology", Axens Refining & Petrochemicals Seminar, New Delhi, India, 2005.

[3] M. Di Serio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono, E. Santacesaria, "From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production", Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (20) (2007) 6379–6384.

[4] Kumar, A., A. Tiwari and H. Raheman. "Biodiesel production from jatropha oil(Jatropha curcas) with high free fatty acids: an optimized process". *Biomass and Bioenergy*. 2007, 31: 569–575.;

[5] Gui, M. M., K. T. Lee and S. Bhatia. "Feasibility of edible oil vs non-edible oil vs waste edible oil as biodiesel feedstock". *Energy*. 2008, 33: 1646– 1653.

[6] Belge Produits Chimiques G.B. "An improved process for the preparation of higher aliphatic alcohols". Patent No GB 795573, May 28, 1958.

[7] Stern, R.; Hillion, G.; Rouxel, J.; Leporq, J. "Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols." U.S. Patent No 5,908,946, Jun 1, 1999.

[8] Hincapié Gina, Moreno Andrés, López Diana. "Transesterificación de aceite de higuerilla crudo utilizando catalizadores heterogéneos - Estudio preliminar" Dyna, Nro. 169, pp. 176-181. Medellín, Octubre, 2011. ISSN 0012-7353

Novedoso método de caracterización de propiedades ópticas de coloides metálicos por medio de espectrocopía fotoacústica

P. Abrica-González[*], *J. A. Zamora-Justo, G. R. Vázquez Martínez y J. A. Balderas-López*
Sección de estudios de Posgrado
UPIBI, Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
pau_ag797@hotmail.com

B. E. Chávez-Sandoval
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco
Ciudad de México, México
blanchavez29@gmail.com

Abstract— Las nanopartículas de oro, han representado un alto impacto en investigación biológica, debido a que su producción con distintos tamaños y formas [1] es fácilmente controlable, así como su funcionalización con un amplio abanico de ligandos. Las propiedades coligativas de los materiales, cambian a nivel nanométrico al haber más entropía. Al incidir cierta longitud de onda, los metales generan plasmones, es decir, oscilaciones de electrones en su superficie. Los plasmones superficiales localizados son fáciles de detectar por medio de pruebas ópticas. El coeficiente de extinción es un referente para localizarlo de acuerdo al radio de la partícula, la longitud de onda que incide en el medio, y las propiedades dieléctricas que intervienen en el sistema. La caracterización en los nanomateriales para determinar tamaño, forma y propiedades se realiza mediante técnicas, tales como: Espectroscopía UV-Visible, Difracción de Rayos X, Microscopía de Transmisión de electrones y de Fuerza Atómica. Algunas de estas caracterizaciones requieren que la muestra sea sólida y se pierde durante el proceso, con la técnica fotoacústica, la muestra puede ser líquida y recuperada al final de la caracterización, esto representa una ventaja considerando el tiempo y el costo requerido para obtener los nanomateriales.

La espectroscopía utilizada en este trabajo, obtiene la relación del coeficiente extinción, la concentración del material y el coeficiente de absorción óptico, de acuerdo a la Ley de Beer-Lambert. Se midieron los coeficientes de absorción óptico de los coloides de nanopartículas de oro (a 405 y 532 nm). De acuerdo a los β obtenidos, es posible observar una tendencia descendente con respecto al tamaño de las nanopartículas y la absorción de luz. La técnica fotoacústica ha demostrado ser una herramienta nueva y muy eficaz en la caracterización de propiedades térmicas y ópticas de distintos materiales.

Palabras clave— Nanopartículas de oro, espectroscopía fotoacústica, plasmones

I. INTRODUCCIÓN

El oro es un ácido de Louis que, al ser un ligante, atrae átomos ricos en electrones. Algunas de sus propiedades son: Número atómico: 79, densidad: 19.32 gcm-3, configuración electrónica [Xe]4f145d106s1, estructura cristalina: fcc (cúbica centrada en las caras), radio metálico: 0.14420 nm, temperatura de fusión: 1337 K. Las propiedades coligativas de los materiales, cambian a nivel nanométrico al haber más entropía, razón por la cual es indispensable poder medir estos cambias de manera precisa y rápida. En suspensión, cuando la escala dimensional se encuentra en el orden de los nanómetros, la interacción de la luz en partículas con diámetro menor a su longitud de onda, da lugar a la absorción y dispersión de luz, mientras que a dimensiones mayores se presenta el fenómeno de reflexión, por lo que presentan propiedades ópticas distintas. Las nanopartículas más utilizadas recientemente, han sido creadas a partir de oro (AuNPs), ya que estas pueden ser producidas con distintos tamaños y formas y ser fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligandos. Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de nanopartículas de oro, es el propuesto por Turkevich [1], involucra la reducción química de una sal de oro en presencia de un agente estabilizante, Citrato de sodio, cuya función es unirse a la superficie de las nanopartículas para aumentar su estabilidad.

Al haber un exceso de energía en la estructura atómica de las nanopartículas metálicas, sufren un fenómeno físico que es la generación de plasmones. Esto debido al estado de relajación al que tienen que volver. La generación de plasmones se refiere a las oscilaciones de electrones en la superficie de los metales. Los plasmones superficiales localizados son fáciles de detectar por medio de pruebas ópticas. El coeficiente de extinción es un referente para localizarlo de acuerdo al radio de la partícula, la longitud de onda que incide en el medio, y las propiedades dieléctricas que intervienen en el sistema.

A. *Técnicas fototérmicas*

Técnicas experimentales simples para caracterizaciones ópticas y térmicas de nanofluidos, han sido relevantes debido a que estos factores tienen gran importancia en distintas aplicaciones. Las técnicas fototérmicas se fundamentan en la conversión de energía luminosa en una fuente térmica. Estas técnicas han demostrado ser una herramienta nueva y muy eficaz en la caracterización de propiedades térmicas y ópticas de distintos materiales.

1) Espectroscopía fotoacústica

La base de esta espectroscopía, es la generación de sonido en una celda fotoacústica, a partir de la absorción de radiación modulada por un material y su posterior conversión en calor. El calentamiento es de forma modulada, por lo que se producen en el interior del material fluctuaciones periódicas de temperatura, denominadas ondas térmicas. La celda fotoacústica está acoplada a un micrófoco, y consiste en una cavidad cilíndrica, sellada en un extremo por el material bajo estudio. El micrófono detecta las ondas acústicas que surgen a partir del siguiente fenómeno: el aire interior de la celda es calentado en virtud de las ondas térmicas en el material bajo estudio, originando fluctuaciones de presión a la frecuencia de modulación (Fig. 1) [2].

Fundamento teórico de la espectroscopía fotoacústica

Al calentarse un material con pulsos, ocurre cierta dilatación pulsada. Si el material se encuentra en una celda, sufre el fenómeno de presión fotoacústica, debida a la diferencia de presiones ejercidas en la celda. Esta diferencia de presiones genera ondas mecánicas las cuales son detectadas por un micrófono. La señal debido a la presión fotoacústica es representada por la función (1):

$$\delta P(f,l.L) = \frac{\gamma P_0 G(F)}{2\sqrt{2}\,T_0 l_g a_g}\frac{I_0}{k_m \sigma_m}\frac{r}{(1-r^2)}e^{-\sigma_s L} \times\left[\frac{(1-b_{wm})(r-1)e^{-\beta l}e^{-\sigma_m l}+(1+b_{wm})(r+1)e^{-\beta l}e^{\sigma_m l}-2(r+b_{wm})}{\Omega(1+\mathrm{b_{wm}})e^{\sigma_m l}\Psi(1-\mathrm{b_{wm}})e^{-\sigma_m l}}\right] \quad (1)$$

Donde:

$$\Omega = (1+b_{gs})(1+b_{sm})+(1-b_{gs})(1-b_{sm})e^{-2\sigma_s L}$$
$$\Psi = (1+b_{gs})(1-b_{sm})+(1-b_{gs})(1+b_{sm})e^{-2\sigma_s L} \quad (2)$$

Las variables se muestran en (3):

$$r = \frac{\beta}{\sigma_m} \quad (3)$$

Donde β es el coeficiente de absorción óptico y σ se obtiene mediante la expresión (4):

$$\sigma_j = (1+i)a_j \quad (4)$$

El subíndice j, el cual puede sustituirse en cualquiera de los medios de estudio del sistema j=w,m,s,g. En la expresión anterior, *a* está determinado por la expresión (5):

$$a_j = \left(\frac{\pi f}{\alpha_j}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Donde αj es la difusividad térmica en; bjk es el cociente entre la efusividad térmica de los medios j y k, el cual es adimensional; y kj es la conductividad térmica del medio j con unidades. P0 y T0 son la presión y la temperatura ambiente en la cámara fotoacústica, y lg es el grosor del aire en la cámara. La función G(f) es un factor que depende de la frecuencia modulada, que representa la acción del haz que incide en la muestra, por lo que varía de acuerdo al sistema en uso. Si el sistema se encuentra en el régimen en la cual el coeficiente de absorción óptico es pequeño y en el régimen térmico, la expresión anterior puede reducirse a (6):

$$\delta P(f,l.L) = \frac{\gamma P_0 G(F)}{2\sqrt{2}\,T_0 l_g a_g} \times \frac{I_0}{k_m \sigma_m}\frac{re^{-\sigma_s L}}{(1-r^2)}\frac{(1+\mathrm{b_{wm}})(\mathrm{r}+1)}{\Omega(1+\mathrm{b_{wm}})})e^{-\beta l} \quad (6)$$

Si el sistema sólo contemplara variar el grosor l de la muestra, la expresión llega a simplificarse a (7):

$$\delta P(l) = Ce^{-\beta l} \quad (7)$$

A partir de la cual es posible obtener el coeficiente de absorción óptico. De acuerdo a la ley de Beer-Lambert, se puede simplificar a la forma expresada en (8):

$$\beta = \varepsilon_O c \quad (8)$$

Donde ε_0 es el coeficiente de extinción del medio y c es la concentración del material.

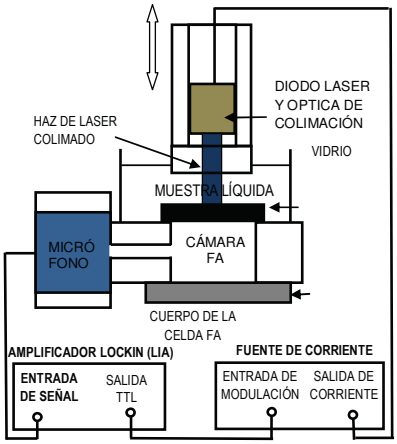


Fig. 1. Sección transversal del equipo experimental fotoacústico, para líquidos. Se observan los tres componentes principales, el haz de láser colimado que calienta la muestra, la cámara fotoacústica y el detector (micrófono) [2].

2. Desarrollo experimental

Se obtuvo una serie de 8 coloides de nanopartículas de oro (fig. 2), tetracloroaurato (III) de hidrógeno trihidratado ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) comerciales (Sigma aldrich) sintetizadas con Citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$), en suspensión en buffer de fosfatos, con diámetros de partícula de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 80 nm.

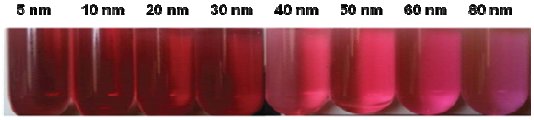


Fig. 2. Serie de nanopatículas de oro comerciales (Sigma Aldrich) Tamaños: 5-80 nm.

El objetivo es observar cambios significativos en los valores del coeficiente de absorción óptica de estas estructuras a longitudes de onda predeterminadas (alrededor de la banda de plasmón, a 405 nm y 532 nm).
En el espectroscopía fototérmica, se coloca la muestra líquida en la celda, una fuente de radiación calienta la muestra y el detector de la señal la transforma a una señal eléctrica para su interpretación en el sistema de amplificación y modulación de la señal, lock-in. Los amplificadores Lock-in detectan señales de corriente alterna muy pequeñas llegando al orden de los nanovolts. Esto permite tener medidas precisas en señales que pueden ser fácilmente obstruidas por fuentes de ruido 1000 veces más grandes. Es posible medir tanto la amplitud como la fase de la señal en estudio a una frecuencia específica.

3. Resultados y conclusiones

De acuerdo a los β obtenidos (fig. 3 B), es posible observar una tendencia descendente con respecto al tamaño de las nanopartículas y la absorción de luz, con lo cual es predecir el tamaño de una solución de nanopartículas de oro problema a una concentración de sal de oro dada. Los datos obtenidos mediante espectroscopía UV- Visible, muestran un comportamiento similar descendente en las absorbancias obtenidas con espectroscopía fotoacústica a 405 nm de los distintos tamaños de nanopartículas (fig. 3 A).

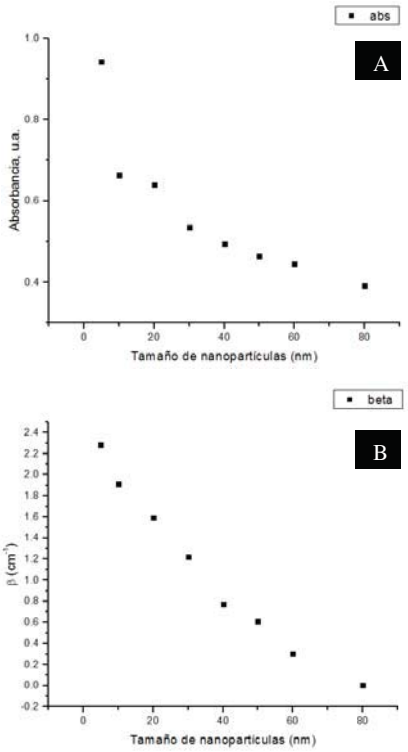


Fig. 3. A. Absorbancias obtenidas por espectroscoía UV-Visible, en 405 nm, de las nanopartículas de distintos tamaños. B. Betas obtenidos por espectroscopía fotoacústica (405 nm). Se observa la tendencia descendente en ambas gráficas.

En la fig. 4 A, se observan los datos obtenidos mediante espectroscopía UV- Visible, muestran un comportamiento similar descendente en las absorbancias obtenidas con espectroscopía fotoacústica a 532 nm de los distintos tamaños de nanopartículas (fig. 4 B).

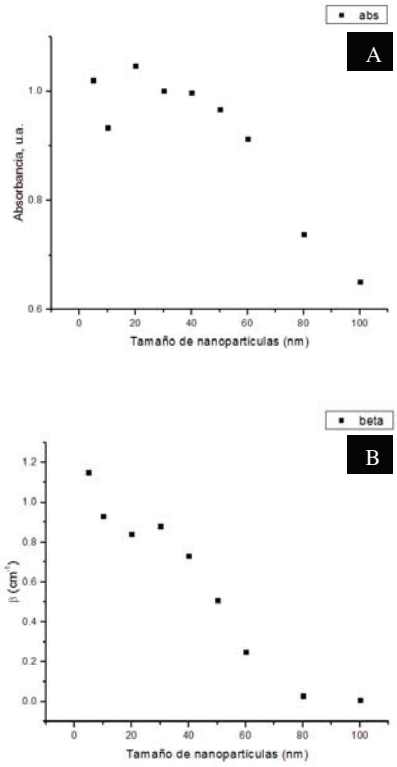


Fig. 4. A. Absorbancias obtenidas por espectroscopía UV-Visible en 532 nm, de las nanopartículas de distintos tamaños. B. Betas obtenidos por espectroscopía fotoacústica (532 nm). Se observa la tendencia descendente en ambas gráficas.

Tabla 1

Tamaño de nanopartículas (nm)	Coeficiente de absorción, β (cm^{-1}) **405 nm**	Absorbancia (u.a.) **405 nm**	Coeficiente de absorción, β (cm^{-1}) **532 nm**	Absorbancia (u.a.) **532 nm**
5	0.9414	2.28	1.0195	1.15
10	0.66304	1.91	0.93346	0.93
20	0.6396	1.59	1.0461	0.84
30	0.5341	1.22	1.0007	0.88
40	0.4941	0.77	0.997	0.73
50	0.4636	0.61	0.9663	0.51
60	0.4451	0.3	0.913	0.25
80	0.3921	0	0.7372	0.03

La tabla 1, resume los datos obtenidos, se observa una tendencia descendente más definida con el láser de 405 nm, eso puede ser debido al medio acuoso en el que se encuentran, y a la misma interacción de las nanopartículas de oro.

Conclusiones

La técnica fotoacústica representa un sistema de medición de propiedades ópticas de los nanomateriales. Se observan resultados comparables de los coeficientes de absorción beta obtenidos, respecto a las absorbancias obtenidas espectroscopía con UV- Visible. Los resultados experimentales muestran lo idóneo de utilizar esta técnica para caracterización de nanopartículas de oro en suspensión. Los parámetros ópticos obtenidos se muestran en función al tamaño de las nanopartículas de oro.

Renocimientos

Los autores agradecen a UPIBI-IPN por el apoyo eonómico.

References

[1] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, 1951. *Discuss. Faraday. Soc*., 11., pp. 55–75.

[2] J. A. Balderas-López y J. Díaz-Reyes, 2011. *Rev. Mex. Phys.*, Vol. 57, 452-459.

[3] B. López J. A. 2012. Generalized 1-D Photopyroeledctric technique for optical and thermal characterization of liquids *Meas. Sci Technology* **23** 10.

La epidemiología energética como coadyuvante de la energía sustentable

V. M. López López
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIA U. Z.-IPN. Unidad profesional de Zacatenco del I.P.N.
Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, México
victorlopez@ai.org.mx

Resumen— En los últimos siglos la intensa explotación de las fuentes fósiles de energía ha hecho posible el desarrollo y el progreso de la humanidad, pero aparejado a los múltiples beneficios que ha aportado el consumo de ese tipo de energía, subyace el gran dilema de como continuar abasteciendo energía sin dañar con impactos negativos al medio ambiente del que formamos parte y sin amenazar el bienestar de las futuras generaciones que nos sucederán en este mundo. Se afirma que la solución a esa disyuntiva depende de encontrar fuentes sustentables de energía, es decir, idear la manera de armonizar la disponibilidad de los servicios energéticos destinados a toda la población humana y la preservación del planeta para las actuales y las futuras generaciones. Este objetivo pasa por una transición de las energías fósiles a las energías renovables, en cuya travesía emerge una nueva rama denominada Epidemiología Energética.

Esta modalidad multidisciplinaria pretende coadyuvar con el consumo sustentable de la energía, adoptando un enfoque metodológico innovador basado en los principios de la epidemiología para reducir el uso de energía en el medio ambiente construido y el transporte, entre otros sectores, mediante el uso eficiente de la energía y la reducción de emisiones (mitigación) de gases de efecto invernadero; asimismo, la modalidad aborda el análisis del potencial de migración hacia las energías renovables.

Sobre el particular, recientemente se ha convocado a instituciones e investigadores para emprender proyectos multi institucionales internacionales, a través de los cuales se podrán estudiar empresas, comunidades o regiones energéticamente vulnerables, aplicando el enfoque emergente de la epidemiologia energética. Esta es una oportunidad para investigadores mexicanos (y extranjeros) que estén dispuestos a incursionar en un tópico energético innovador, con alta probabilidad de financiamiento y vinculación internacionales.

Palabras clave: *Energía sustentable, epidemiología energética, calentamiento global.*

I. Introducción

El uso cada vez más intenso de la energía que hacemos casi la totalidad de los países del mundo, propicia impactos ambientales que pueden ser irreversibles, sobre todo a medida que la llamada huella ecológica planetaria se expande derivado del incesante crecimiento demográfico y la consiguiente demanda de energética. Este aumento poblacional aparejado al incremento económico mundial está conduciendo a mayores consumos de recursos naturales y al aumento individual en el consumo de energía en gran proporción inducido por el llamado efecto demostración. A este fenómeno se le agrega la desigual distribución geográfica de la energía primaria, lo que propicia consecuencias geopolíticas amenazantes.

Ante esta situación global, se anteponen las bondades ambientales, económicas y sociales de la energía sustentable, que consiste en la armonización dinámica entre la intensidad energética que contienen los bienes y servicios que utiliza la sociedad actual, y la preservación del planeta Tierra para la actual y las futuras generaciones [1].

En concordancia con la incorporación de los principios sustentables o sostenibles en la generación y consumo de la energía ha emergido una rama de estudios especializada denominada Epidemiología Energética (*Energy Epidemiology*), que estudia, describe y evalúa la vulnerabilidad energética de determinada empresa, población, región o país para mejorar la eficiencia en el uso de la energía y en la disminución de la emisión de gases de efecto invernadero (GEI) que propician el calentamiento global que, a su vez, conduce al cambio climático del planeta.

II. Materiales y método

El Acuerdo de París reconoce estos hechos básicos y hace, en consecuencia, un llamamiento al mundo para limitar las emisiones de GEI (especialmente el CO_2) en la segunda mitad del presente siglo.

Las acciones que se tomen para mitigar las emisiones deberán hacerse en el marco de la sustentabilidad, por lo que la Organización de las Naciones Unidas recomienda se tome en cuenta la Agenda 20-30, específicamente el objetivo 7: Energía asequible y no contaminante [2], que se desagrega en las metas para:

- Garantizar el acceso universal a servicios energéticos asequibles, fiables y modernos;
- Aumentar la proporción de energía renovable en el conjunto de fuentes energéticas;
- Aumentar la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y la tecnología relativas a la energía limpia, incluidas las fuentes renovables, la eficiencia energética y las tecnologías avanzadas y menos contaminantes de combustibles fósiles, y promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias
- Ampliar la infraestructura y mejorar la tecnología para prestar servicios energéticos modernos y sostenibles para todos en los países en desarrollo, en particular los países menos adelantados, los pequeños Estados insulares en desarrollo y los países en desarrollo sin litoral, en consonancia con sus respectivos programas de apoyo.

México se ha comprometido con estos objetivos globales, y para hacerlos aplicativos nacionalmente ha establecido políticas públicas, leyes y documentos que guían los trabajos de mitigación. En concordancia con esos compromisos la Ley General de Cambio Climático [3] establece las líneas base a diferentes horizontes temporales para las metas de mitigación. En tanto que en la Estrategia Nacional de Cambio Climático [4] se interpreta la mencionada Ley para plantear acciones operativas.

Es en este marco nacional donde la cabeza de sector de la energía de nuestro país plantea la conformación de grupos de trabajo entre México y el Reino Unido, para la realización de proyectos conjuntos de Investigación y Desarrollo Tecnológico (I+D) en áreas de interés relacionadas con la sustentabilidad energética.

Derivado de ese amplio propósito, existe un programa oficial para la promoción de México como destino para la formación de personal altamente calificado, entre otros, en los temas de tecnologías para la generación de energía limpia, materiales para este tipo de energía, almacenamiento de electricidad, y epidemiología energética. Dicho programa se denomina Sustentabilidad Energética, y es conducido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y la Secretaría de Energía (SENER).

El procedimiento para aproximar el esquema metodológico de la Epidemiología Energética al tema de sustentabilidad energética, se hace a través de los términos de referencia de una convocatoria impulsada por las dos instituciones que encabezan el Programa de Sustentabilidad Energética que acaban de mencionarse.

La convocatoria aludida tiene como principal objetivo el financiamiento de capital semilla para la formación de grupos de investigación científica, que propicie la alta capacitación de recursos humanos en el área de sustentabilidad energética, así como también pretende compartir buenas prácticas en el tema con otros grupos nacionales e internacionales.

III. Planteamiento y discusión

El abordaje del concepto especializado de Epidemiología Energética, objeto de esta ponencia, se plantea en la convocatoria para la integración de grupos de trabajo bilaterales entre México y el Reino Unido.

En este último país existe un centro de Investigación *ad hoc* para el tema en cuestión, llamado Research Councils UK (RCUK) Centre for Energy Epidemiology (CEE), cuyo objetivo general es el estudio de la demanda de energía del transporte y del medio ambiente construido, mediante el desarrollo de una nueva vía de investigación de las necesidades energéticas, utilizando el símil con la epidemiología convencional relacionado con metodologías de observación de la población demandante de energía, análisis de las características de la demanda y mapeos de las áreas en estudio utilizando tecnologías de punta. Las áreas de estudio comprenden especialidades tales como metrología, informática, teoría de modelos, etc.

Los desafíos de conocimiento del sector energético mexicano que contiene la convocatoria referida arriba, se relacionan con cuatro grandes temáticas:

- Almacenamiento de Energía Eléctrica,
- Materiales para las Energías Limpias,
- Tecnologías de generación de energía limpia costa afuera, y
- Eficiencia y Epidemiología Energética.

Esta última, que es objeto de la ponencia, se subdivide en planeación y gestión de la eficiencia energética (investigación para facilitar que las intervenciones gubernamentales se orienten a los grupos de menores ingresos en los hogares menos eficientes y se descentralice la infraestructura energética, aplicaciones de la epidemiología para análisis de demanda y mejoras en la eficiencia energética, otras más). Eficiencia energética en la construcción (explorar posibles escenarios futuros de eficiencia energética en la industria de la construcción, examinar las intervenciones necesarias para superar las barreras a la eficiencia energética en la construcción, otras más).

Desarrollos tecnológicos para mejorar la eficiencia energética (nuevos dispositivos y procesos de eficiencia energética que puedan tener impacto social, ambiental y económico, Evaluar y contrastar la eficiencia de las tecnologías y procesos existentes buscando mejorar aquellos que tienen un impacto directo en las condiciones de vida de la población mexicana, otras más).

El modelo del programa referido está diseñado para establecer vínculos entre investigadores, empresas y actores del ecosistema de energía sustentable, con el fin de crear oportunidades de colaboración para el desarrollo de proyectos conjuntos entre grupos de expertos de los países participantes, con la finalidad de estimular la eficiencia energética y el uso de tecnologías limpias, lo que coadyuvaría a que nuestro país lograra sus objetivos de sustentabilidad energética.

Al propio tiempo, esta iniciativa ayudaría a establecer vínculos de colaboración entre grupos de académicos y de profesionales de la innovación de los países, lo que se extendería a los sectores privado y terciario tales como pequeñas y medianas empresas (PYMEs) y organizaciones no gubernamentales (ONGs), con proyectos orientados a fomentar colaboraciones de investigación e innovación

para dar solución a los retos del desarrollo sustentable energético en México.

CONCLUSIONES

Lo expuesto en el presente trabajo propicia algunas reflexiones e información que pueden sintetizarse de la manera siguiente:

Cada vez es más patente la concientización de los profesionales del sector energético para armonizar el abastecimiento y la utilización de la energía en un marco de protección de los ecosistemas naturales y humanos, lo cual propicia el surgimiento de estudios especializados para lograr esa necesaria armonía. Es el caso del concepto emergente de Epidemiología energética.

La epidemiología energética es una especialidad que tiene mucho que aportar en países como México, que posee edificios ineficiente energéticamente y sistemas de transporte público y privado con tecnologías urgidas de racionalidad y mejoras.

El concepto energético objeto de esta ponencia estudia el comportamiento de la población como usuario de la energía, vale decir, la magnitud de su huella de carbono, la contribución de la sociedad en la reducción de sus emisiones de GEI y otros efluentes contaminantes, que características tienen las tecnologías energéticas que utiliza.

Por su parte, los gobiernos y la industria deben estar conscientes de las causas que propician la elevación de los consumos energéticos, el comportamiento de la demanda de la población y que políticas públicas son las adecuadas para disminuir las emisiones de carbono que contribuyen al calentamiento global.

Los retos de conocimiento 3specializado del sector energético para coadyuvar con las necesidades que se comentan, tienen relación con el concepto de Epidemiología energética, que es uno de los temas torales planteados en la convocatoria aquí expuesta.

Dicha convocatoria incluye como participantes a instituciones de educación superior, centros de investigación públicos y privados, asociaciones civiles sin fines de lucro para que presenten propuestas de investigación científica y tecnológica, para la gestión eficiente de la energía y el desarrollo de talento humano.

REFERENCIAS

[1] W. T. Jefferson, Sustainable Energy. Choosing Among Options, second edition, 2012. The MIT Press. Cambridge, Massachusetts.

[2] Programa de las Naciones Unidas para el desarrollo. Objetivos del Desarrollo sostenible. En internet, http://www.undp.org/content/undp/es/home/sustainable-development-goals.html

[3] Diario Oficial de la Federación, Ley General de Cambio Climático, 6 de junio de 2012.México.

[4] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Estrategia Nacional de Cambio Climático. Visión 10-20-40, Gobierno de la República, 2013. México.

Consideración del nexo agua-energía en la optimización de cadenas de suministro de bio-refinerías

Dulce Celeste López Díaz, Luis Fernando Lira Barragán, José María Ponce Ortega
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, México
Iq_dulce.lopez@hotmail.com

***Resumen*— Los biocombustibles han emergido como una fuente energética atractiva en la búsqueda de satisfacer la creciente demanda energética global. En la producción de biocombustibles a gran escala se requiere la instalación de sistemas de biorefinerías, estos sistemas poseen una complicada logística de distribución y operación. Además, se debe de definir la localización óptima de las plantas industriales, el tipo de biomasa, capacidades de producción y rutas de distribución de materias primas y productos, así como el impacto al medio ambiente por la introducción de esta actividad industrial en la región. En este proyecto se propone un modelo de optimización para el diseño de un sistema de biorefinerías que establezca las especificaciones del sistema y estime el impacto ambiental debido al alto consumo de agua, mediante la implementación de la metodología del análisis del flujo de materiales. Con la integración del diseño de una cadena de suministro eficiente para el sistema, se define la factibilidad de la instalación de un sistema de biorefinerías en base a los requerimientos de agua y suelo. El modelo además considera incertidumbre en parámetros económicos y ambientales. Un caso de estudio fue definido en México para evaluar la efectividad del modelo propuesto.**

Keywords*—Biorefinerías; Incertidumbre; Análisis de flujo de materiales; Cadena de suministro; Sustentabilidad.

I. INTRODUCCIÓN

Los biocombustibles han emergido como una alternativa energética atractiva en la transición parcial del uso de combustibles fósiles a fuentes energéticas renovables limpias. Los biocombustibles aportan una serie de ventajas en comparación a los combustibles fósiles convencionales: ofrecen una menor huella de carbono, diversidad en el uso de materias primas y son una energía renovable. Una biorefinería es una planta industrial que a través del procesamiento de biomasa se obtiene biocombustibles y una amplia cartera de productos (compuestos químicos de alto valor agregado, los cuales representan una aportación importante en la rentabilidad de esta industria). El campo de estudio de las biorefinerías se ha centrado principalmente en la selección de la biomasa y las rutas de procesamiento, donde tiene gran peso el estudio de los procesos a gran escala [1]. En la selección del tipo de biomasa el objetivo principal es determinar aquella que no comprometa al sector alimentario (granos de cereales, semillas de frutos, etc.); en cambio, el uso de residuos de cultivo (rastrojo), en la producción de biocombustibles de segunda generación [2].

En el caso de la planeación, logística de la instalación y operación de las biorefinerías, aquellos trabajos en base al uso de cadenas de suministro en el diseño han proporcionado resultados importantes [3]. Una cadena de suministro considera la ruta desde la adquisición de las materias primas, procesamiento y destino final de los productos, lo que permite un diseño robusto de las operaciones de complejos sistemas industriales [4-6]. Siendo el aspecto económico lo más importante a considerar, el uso eficiente de los recursos es lo que delimita tanto la eficiencia como las ganancias resultante de la actividad industrial. Además, actualmente la sustentabilidad es un concepto que se espera que se aplique a los nuevos proyectos. La sustentabilidad considera el equilibrio de los tres aspectos básicos: económico, ambiental y social. Principalmente, el aspecto ambiental se expresa con producir la menor contaminación inherente a la actividad industrial que se va a propiciar o a que la explotación de los recursos sean mínimos, y el aspecto social es referente a ganar la aceptación social de la población [7].

La instalación y operación de un sistema de biorefinerías, como el propuesto en este proyecto en una región, implica una alta demanda de biomasa, consumo de enormes volúmenes de agua para los sitios de cultivo y para la operación de los equipos en las plantas industriales, esto su vez genera efluentes contaminantes que al ser vertidos al medio ambiente producen afectación ambiental importante. Para definir los sitios donde las plantas industriales estarán posicionadas, se tiene que considerar todos los factores mencionados anteriormente, económicos y ambientales [8,9]. Siendo el agua el recurso más preciado debido a los problemas actuales en disposición y calidad, en este trabajo se aborda el diseño considerando como prioridad ambiental el análisis de las condiciones en la cuenca hidrológica (proveedora del recurso hídrico tanto para la actividad agrícola e industrial como en la producción de biocombustibles). La implementación de la metodología del análisis de flujo de materiales (MFA), es una herramienta que considera todas las descargas y extracciones a lo largo de los sistemas hídricos rastreando flujo de componentes y brindando un análisis global efectivo. Por lo que nos permite estimar las afectaciones por la sobreexplotación

de los recursos hídricos a lo largo de cuenca donde se estima estén posicionados las plantas industriales que conforman el sistema de biorefinerías propuesto [10]. Por otro lado, el modelamiento de estos sistemas está comprometido a la precisión de los parámetros usados. Sin embargo, las condiciones de los sistemas pueden fluctuar debido a gran número de condiciones: de mercado, climatológicas y de procesos. Con la finalidad de incluir este fenómeno en el presente proyecto se toma en cuenta la incertidumbre mediante la inclusión del método Monte Carlo para la generación de parámetros en la implementación de modelos estocásticos de optimización matemática.

II. MODELO MATEMÁTICO PROPUESTO

Se propone una superestructura que representa fielmente la conjunción de las metodologías de cadenas de suministro y MFA considerando la influencia de la incertidumbre en el diseño del sistema de biorefinerías. A continuación se presentan algunas de las ecuaciones más representativas del modelo propuesto:

2.1 Modelo de la cuenca hidrologica

2.1.1. Condiciones iniciales de la cuenca hidrologicas antes de la implemntación del sistema de biorefinerías.

$$Q_{r,s}^{Inicial-ou} = Q_r^{In} + P_{r,s} + D_{r,s} + H_{r,s} + \sum_{t=1}^{N_{(t)}} FT_{r,t,s} + \sum_{m} w_{m,r,s}^{Discharge-fee_inicial} - \sum_{m} w_{m,r,s}^{Used-feedstocks_{Inicial}} - L_{r,s} - U_{r,s}, \quad \forall r, \forall s \tag{1}$$

Donde $Q_{r,s}^{Inicial-ou}$ representa el balance en el flujo de agua en los tramos a lo largo de la cuenca hidrológica, Q_r^{In} flujo de agua presente para la cuenca hidrológica en condiciones normales, $P_{r,s}$ precipitación, $D_{r,s}$ descarga directa de agua, $H_{r,s}$ descarga por efluentes por actividades industriales o residenciales adyacentes, $\sum_{t=1}^{N_{(t)}} FT_{r,t,s}$ descarga del balance de flujo a lo largo de la cuenca hidrológica procedente de los tributarios. $\sum_m w_{m,r,s}^{Discharge-feedstocks_inicial}$ Descarga de efluentes por la actividad agrícola en la producción de biomasa, $\sum_m w_{m,r,s}^{Used-feedstoc_Inicial}$ extracción para el uso agrícola en la producción de biomasa, $L_{r,s}$ perdidas debido a condiciones climáticas (evaporación o filtración, $U_{r,s}$ extracción de agua para operación del sistema de biorefinerías).

2.1.2. Condiciones finales.

$$Q_{r,s}^{Out} = Q_r^{In} + P_{r,s} + D_{r,s} + H_{r,s} + \sum_{t=1}^{N_{(t)}} FT_{r,t,s} + \sum_{m} w_{m,r,s}^{Discharge-feedstocks} - \sum_{m} w_{m,r,s}^{Used-feedstock} - L_{r,s} + U_{r,s}, \quad \forall r, \forall s \tag{2}$$

En este caso, los términos se definen de la misma manera que en la ecuación 1, solo que para la condición en donde el sistema de biorefinerías propuesto se encuentra en operación.

2.1.3. Uso del suelo para cultivar la biomasa.

$$a_{m,r}^{exist} + a_{m,r}^{new} \leq a_{m,r}^{max}, \quad \forall m, \forall r \tag{3}$$

Donde $a_{m,r}^{exist}$ es al área de distintos tipos de cultivo, $a_{m,r}^{new}$ área nueva disponible para ser utilizado en la producción de biomasa, $a_{m,r}^{max}$ área máxima disponible para ser utilizada para producción de biomasa.

2.1.4. Uso de agua en las biorefinerías.

$$w_{k,r',s}^{Used-bioref} = \sum_m a_{k,m,s}^{Used-biorefin} P_{k,m,r's}^{Bio}, \quad \forall k, \forall r', \forall s \tag{4}$$

Se estima el cálculo del área requerida en la operación del sistema de biorefinerías ($w_{k,r',s}^{Used-bioref}$) igual al producto del ($a_{k,m,s}^{Used-biorefine}$) factor que relaciona la demanda de agua y ($P_{k,m,r's}^{Bio}$) la producción total de biocombustibles.

2.2. Modelación del sistema de biorefinerías.

2.2.1. Producción en los campos de cultivo.

$$f_{m,r,s}^{Prod-feedstoc} = a_{m,r,s}^{feedstocks}[a_{m,r}^{exist} + a_{m,r}^{new}], \quad \forall m, \forall r, \forall s \tag{5}$$

Donde $f_{m,r,s}^{Prod-feedstock}$ producción de biomasa en los sitios de cultivo, $a_{m,r,s}^{feedstocks}$ factor para la producción de biomasa, $a_{m,r}^{exist}$ área disponible para el cultivo de biomasa y $a_{m,r}^{new}$ área nueva disponible para cultivar.

2.2.2. Distribución de biomasa a las biorefinerías.

$$f_{m,r,s}^{Prod-feedstock} = \sum_{r'} f_{m,r,r',s}, \quad \forall m, \forall r, \forall s \tag{6}$$

En donde la producción total de biomasa de los diferentes tipos de cultivo a lo largo de la cuenca hidrológica ($f_{m,r,s}^{Prod-feedstoc}$) se distribuye a los sitios de procesamiento ($f_{m,r,r',s}$).

2.2.3. Activación de las variables binarias para la instalación de biorefinerías.

$$F_{m,r',s} \leq F_{m,r'}^{max} y_{r',s}^{Biorefiner}, \quad \forall r', \forall s \tag{7}$$

La capacidad de procesamiento de las biorefinerías ($F_{m,r',s}$) debe ser menor a la cantidad máxima ($F_{m,r'}^{max}$) procesada en las plantas industriales, $y_{r',s}^{Biorefinery}$ representa la existencia o no de una biorefinería.

2.2.4. Producción de biocombustibles.

$$P_{k,m,r',s}^{Bio} = a_{k,m,s}^{Bioref} F_{m,r',s}, \quad \forall k, \forall m, \forall r', \forall s \tag{8}$$

La producción de biocombustibles ($P_{k,m,r',s}^{Bio}$) es igual al producto entre un factor de conversión de materia prima ($a_{k,m,s}^{Bioref}$) y la biomasa que llega a las biorefinerías a ser procesado ($F_{m,r',s}$).

2.2.5. Distribución de los productos a los mercados.

$$P_{k,r',s} = \sum_j P^{Prod-market}_{k,r'j,s}, \quad \forall k, \forall r', \forall s \tag{9}$$

La producción total de biocombustibles procesados por las biorefinerías ($P_{k,r',s}$) es la misma que la suma de todos los flujos que van a cada uno de los mercados que los demandan ($P^{Prod-marke}_{k,r'j,s}$).

2.2.6. Ganancia por la venta de los productos.

$$G_s^{Products} = \sum_k \sum_{r'} UC_{k,s}^{Product} P_{k,r,s'} \tag{10}$$

En el aspecto económico, la ganancia por la venta de los productos ($G_s^{Products}$) se estima con el precio unitario ($UC_{k,s}^{Product}$) por la cantidad de producto que es vendido en los mercados ($P_{k,r,s'}$).

2.2.7. Costos de capital para las biorefinerías.

$$CapCost_s^{Biorefineries} = K_F \left[\sum_m \sum_{r'} FC_{m,r'}^{Biorefineries} y_{r',s}^{Biorefinery} + \sum_m \sum_{r'} VC_{m,r'}^{Biorefinery} \left(F_{m,r',s}\right)^{\sigma_{m,r'}^{Biorefinery}}\right], \quad \forall s \tag{11}$$

Los costos de capital por la instalación del sistema de biorefinerías se estima por la sumatoria de los costos fijos ($FC_{m,r'}^{Biorefineries}$) y variables ($VC_{m,r'}^{Biorefinery}$).

2.2.8. Costos de operación para las biorefinerías.

$$OpCost_s^{Biorefineries} = \sum_m \sum_{r'} UC_{m,r'}^{Biorefinery} F_{m,r',s}, \quad \forall s \tag{12}$$

Donde los costos de operación ($OpCost_s^{Biorefineries}$) se estiman por el producto con el factor referente a los costos de operación ($UC_{m,r'}^{Biorefinery}$) y el total de biomasa que es procesada ($F_{m,r',s}$,).

2.3. Funciones Objetivo

Las funciones objetivo son referentes a los aspectos económicos y ambientales.

2.3.1. Ganancia anual total

La función objetivo económica respecto a maximizar la ganancia anual total se establece de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} Prof_s = {} & G_s^{Products} + G_s^{Gains} - CapCost_s^{Biorefineries} \\ & - OpCost_s^{Biorefineries} - CapCost_s^{Feedstocks} \\ & - OpCost_s^{Biorefineries} - OpCost_s^{Feedstocks} \\ & - TCost_s^{Feeedstocks} - T_s^{Grains} - Tcost_s^{products} \end{aligned} \tag{13}$$

Donde Profit considera las ganancias por las ventas de los biocombustibles ($G_s^{Products}$), productos de cultivo (G_s^{Gains}), costos de operación para los sitios de cultivo ($OpCost_s^{Feedstocks}$), para las biorefinerías ($OpCost_s^{Biorefineries}$), de igual manera los costos de capital para los sitios de cultivo ($CapCost_s^{Feedstocks}$) y para las plantas de procesamiento ($CapCost_s^{Biorefinerie}$), considerando además los costos de transporte para la biomasa ($TCost_s^{Feeedstocks}$), biocombustibles ($Tcost_s^{products}$) y granos (T_s^{Grains}) (producto agrícola principal que son vendidos directamente a los mercados y la biomasa que es aprovechada como materia prima para el sistema propuesto).

2.3.2. Agua total requerida para el proyecto.

En el aspecto ambiental la demanda total de agua que demanda el sistema.

$$Water_s^{required} = Q_s^{Inicial} - Q_s^{final}, \quad \forall s \tag{14}$$

La cantidad de agua requerida una vez instalado el sistema es la diferencia global de la demanda de agua en las condiciones iniciales del sistema y la evaluación cuando esté instalado.

2.3.3. Emisiones de CO_2.

La reducción en la huella de carbono es una de las ventajas principales en el uso de biocombustibles, la estimación de las emisiones totales para un sistema industrial productor de esta fuente energética ayuda a estimar el impacto presente aún con la implementación de los campos de cultivo como sistemas de colector de emisiones de efecto invernadero, principalmente CO_2.

$$CO_{2_s}^{total} = CO_{2_s}^{prod} P_s^{biototal} - CO_{2_s}^{abs} A_s^{total}, \quad \forall s \tag{15}$$

Donde las emisiones totales ($CO_{2_s}^{total}$) son igual al factor ($CO_{2_s}^{prod}$) por producción total de biocombustibles producidos, ($P_s^{biototal}$) menos aquel que es absorbido a lo largo del área de los campos de cultivo (A_s^{total}).

Cae resaltar que en las ecuaciones presentadas anteriormente, el subíndice *s* representa los escenarios generados para considerar la incertidumbre dentro del modelo. Además, en las funciones objetivo se formularon expresiones para el caso del mejor y peor de los escenarios para analizar las condiciones límites del diseño y operación para el sistema de biorefinerías.

El modelo de optimización corresponde a un problema multiobjetivo MILP (Mixed Integer Linear Programming). Los objetivos que considera este modelo son simultáneamente el económico y ambiental. El económico consiste en la maximización del Profit esperado y del peor en los escenarios establecidos. El objetivo ambiental consiste en minimizar el valor esperado en la demanda de agua "fresca", a su vez que se minimiza el peor de los escenarios para el consumo de agua fresca en el sistema, también se tiene especial atención en el comportamiento de las emisiones de efecto invernadero en los distintos escenarios de análisis que se generan.

III. RESULTADOS

El modelo matemático propuesto fue codificado en el software GAMS (General Algebraic Modeling System). Un caso de estudio fue resuelto para evaluar la efectividad del modelo de optimización. El caso de estudio considera la región central de México y la cuenca del rio Balsas como un lugar propicio para la instalación del sistema de biorefinerías en función a la disponibilidad de agua, suelo y de rutas de transporte para materias primas y productos. La cuenca hidrología es dividida en 23 tramos como dicta la metodología del MFA para el análisis del impacto ambiental correspondiente. Los parámetros de condiciones climáticas, actividad agrícola, y procesamiento se obtuvieron de fuentes de datos proporcionados por CONAGUA, FAO, SAGARPA [13] y SENER [14]. La demanda total de biocombustibles (bioetanol y biodiesel) a satisfacer corresponde al diez por ciento de la demanda energética por combustibles fósiles convencionales para diez mercados representados por importantes ciudades del país (Querétaro, Guadalajara, Ciudad de México, Toluca, Cuernavaca, Morelia, Lázaro Cárdenas, Uruapan, León, Puebla).

Las materias primas seleccionadas para este propósito son: residuos de cultivo de maíz, sorgo, trigo, jatrofa y palma de aceite. Los precios a la venta de etanol base son de 0.45 US$/L y 0.66 US$/L para el biodiesel. La incertidumbre se presenta en los siguientes parámetros: precipitación en los tramos del rio, perdidas por evaporación y filtración en la cuenca hidrológica, extracción de agua y descarga de efluentes, factores de rendimiento en la producción de biomasa y producción de biocombustible, precios unitarios de productos y de materias primas, demandas de recursos y productos. Mediante el método Monte Carlo fueron generados 50 escenarios con variabilidad de parámetros para cada uno.

El modelo corresponde a un problema de optimización multiobjetivo resuelto con el solver CPLEX, consiste de 309,650 variables continuas, 23 variables binarias, y 84,947 restricciones. El tiempo de cómputo y la solución óptima para los objetivos de cada sub-problema donde se establece un análisis de condiciones optimista y pesimista para Profit (Mprofit y Wprofit) y consumo de agua (Mwater Wwater) se muestran en la Tabla 1. El tiempo de inversión en los que están basados los cálculos es de 10 años. Cada subproblema fue analizado individualmente donde las soluciones representan sitios óptimos de posicionamiento de las plantas industriales, rutas de transporte de materia prima y productos. En la Fig. 1. se muestra la configuración del problema donde se maximiza el Profit esperado (MProfit) u optimista, para los distintos escenarios en este problema se obtuvo soluciones presentadas en curvas Pareto, y se consideró entre estos escenarios los más benéficos a cumplir con los objetivos ambientales y económicos. En la configuración resultante, 7 biorefinerías con un Profit de US$ 7.53×10^8/año, un consumo de agua fresca de producción necesarias para abastecer una demanda de biocombustibles y las rutas de distribución de etanol y diésel para cada mercado quedan definidas por 3.24 x107 m^3/año y una producción de biocombustibles de 1.59×10^9 L/año (6.0859×10^8 L/año para bioetanol y 9.8659×10^8 L/año).

Tabla 1. Tiempos de solución para el caso de estudio.

Subproblema	Tiempo de Cómputo (s)	Solución óptima
Maximizando Mprofit	2426	US$$6.79 \times 10^8$/año
Maximizando Wprofit	90.4	US$$6.44 \times 10^8$/año
Minimizando Mwater	244.7	0.639 m^3
Minimizando Wwater	27.05	0.016 m^3

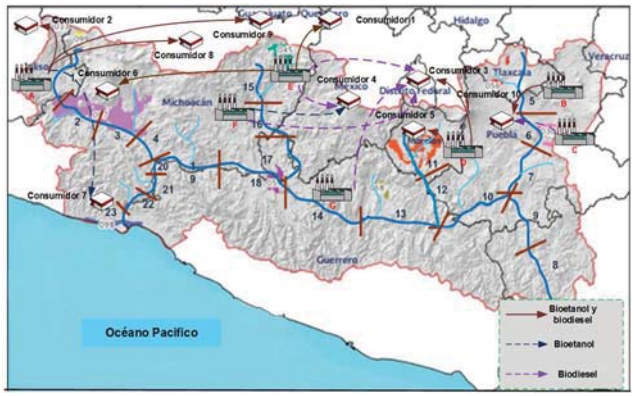


Fig. 1. Distribución óptima del sistema de biorefinerías obtenida para el caso de estudio propuesto.

IV. CONCLUSIONES

El modelo de optimización generado incorpora incertidumbre a los parámetros más relevantes en el diseño de un sistema de biorefinerías. La metodología incorpora la producción de biocombustibles de segunda generación, la eficiente operación y distribución de materias primas y productos mediante una cadena de suministros óptima, determina la localización óptima de las biorefinerías en base a la disposición de materias primas y el menor impacto ambiental debido al menor consumo de agua y la reducción de emisiones de efecto invernadero para el sistema propuesto, buscando simultáneamente el mayor beneficio económico que es lo que es de mayor interés para el sector industrial. El caso de estudio establece el comportamiento de la implementación de un sistema de bio-refinación en México, proporcionando la logística, diseño y operación de la misma. El análisis de los senarios optimistas y pesimistas para los objetivos permite el estudio de variables tales como Profit, número de biorefinerías que pueden ser instaladas, producción de biocombustibles, demanda de agua y nueva área de cultivo resultante para esta actividad. Los resultados permiten establecer una discusión enfocada al alto impacto ambiental respecto a la selección de biomasa y la alta demanda de la misma, así como las capacidades de producción de biocombustibles que puede

albergar una región respecto al impacto de la cuenca hidrológica que puede ocasionar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la RED SUMAS que permitió la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

[1] H.R. Ghatak, "Biorefineries from the perspective of sustainability: Feedstocks, products, and processes". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8), pp. 4042-4052.

[2] L.E. Hombach, C. Cambero, T. Sowlati, G. Walther, "Optimal design of supply chain for second generation biofuels incorporating European biofuel regulations", Journal of Cleaner Production, 2016, pp. 133: 565-575.

[3] P. Stuart, M.M. El-Halwagi, "Integrated biorefineries: Design, analysis, and optimization", Taylor and Francis/CRC, Avingdon, Virginia, USA, 2013.

[4] B.H. Ba, C. Prins, C. Prodhon, "Models for optimization and performance evaluation of biomass supply chains: An operations research perspective", Renewable Energy, 2015, 87(2), pp. 977-989.

[5] W.A. Marvin, L.D. Schmidt, P. Daoutidis, "Biorefinery location and, technology selection through supply chain optimization", Industrial and Engineering Chemistry Research., 2013, 52(9), pp. 3192-3208.

[6] V. Pham, M.M. El-Halwagi, "Process synthesis and optimization of biorefinery configurations", AIChE Journal, 58(4), pp. 1212-1221.

[7] D. Yue, F. You, S.W. Snyder, "Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: overview, key issues and challenges", Computers and Chemical Engineering, 2014, pp. 66: 36-56.

[8] D.C. López-Díaz, L.F. Lira-Barragán, E. Rubio-Castro, J.M. Ponce-Ortega, M.M. El-Halwagi, "Optimal location of biorefineries considering sustainable integration with the environment", Renewable Energy, 2017, 100(1), pp. 65-77.

[9] I.M. Bowling, J.M. Ponce-Ortega, M.M. EL-Halwagi, "Facility location and supply chain optimization for a biorefinery", Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50(10), pp. 6276-6286.

[10] A.A. El-Baz, K.T. Ewida, M.A. Shouman, M.M. El-Halwagi, "Material flow analysis and integration of watersheds and drainage system", Clean Technology and Environmental Policy, 2005, 7, pp. 51-61.

Fermentación en medio sólido para la producción de compuestos de alto valor agregado a partir de subproductos agroindustriales: hidrodinámica y transferencia de calor

G. A. Gómez Ramos, J. J. Buenrostro Figueroa,
S. Huerta Ochoa, L. A. Prado Barragan
Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa
Ciudad de México, México

C. O. Castillo Araiza
Universidad Autónoma Metropolitana
Iztapalapa Ciudad de México, México
lapb@xanum.uam.mx

La fermentación en medio sólido (FMS) se define como el crecimiento de microorganismos sobre partículas sólidas húmedas en ausencia o casi ausencia de agua libre en el sistema, no obstante, el sustrato debe poseer la humedad suficiente para permitir el crecimiento y metabolismo celular simulando el ambiente natural al cual están adaptados los microorganismos. En la última década, la biotecnología ha retomado el estudio y aplicación de la FMS, ya que ofrece la posibilidad de utilizar como sustrato/soporte los subproductos agroindustriales, resolviendo por un lado la deposición de dichos subproductos, a la vez generar biomoléculas de interés biotecnológico. En cuanto al proceso de FMS mucho se ha estudiado en cuanto condiciones de fermentación, selección de cepas microbianas, etc.; sin embargo, aún es limitado el estudio en cuanto al diseño y caracterización de la hidrodinámica y su impacto en la transferencia de calor en biorreactores de lecho empacado con enfriamiento en la pared para tal proceso, lo que de acuerdo a la literatura [1] ha sido esencial para su diseño óptimo.

En este trabajo se presenta un estudio teórico-experimental que permite caracterizar los mecanismos de transporte de cantidad de movimiento, y su efecto en la transferencia de calor en un biorreactor de charolas durante la producción de proteasas por Yarrowia lipolytica a partir de subproductos de la industria de frutas y verduras por FMS.

Palabras Clave: FMS, Modelado, Fenomenos de Transporte, Proteasas, Yarrowia lipolytica.

Introducción

La FMS ha acumulado credibilidad en los últimos años en la industria biotecnológica debido a su potencial en la producción de metabolitos biológicamente activos, biocombustibles, aditivos alimenticios, productos químicos industriales y farmacéuticos, entre otros [2]. Una motivación para el uso de la FMS radica en aprovechar subproductos orgánicos como sustratos como vía alternativa, agregando valor a estos subproductos que regularmente son escasos o no utilizados por las industrias que los generan [3].

A pesar de los avances tecnológicos en los procesos de FMS en los últimos años, no se ha profundizado lo suficiente en cuanto al diseño y caracterización de biorreactores de lecho empacado para tal proceso. No obstante, los avances logrados en este campo en el área de la ingeniería química [1] ofrecen principalmente una vía útil para el diseño conceptual de esta clase de biorreactores, donde se involucra una descripción microsocpica de la interacción fenomenológicamente que ocurre dentro del biorreactor. Lo anterior puede ser empleado para procesos de optimización de algún compuesto de valor agregado.

Entre las aplicaciones de la FMS se encuentra la producción de metabolitos secundarios, aflatoxinas, cultivo de hongos y una amplia variedad de enzimas [4], entre las que se destacan las proteasas.

Una motivación importante en el proceso planteado es que se estima que a nivel nacional se producen cerca de 12, 754, 218 toneladas por año de subproductos de frutas y verduras [5]. La FMS ofrece una alternativa atractiva para la recuperación de compuestos de alto valor agregado a partir de residuos agro-industriales. No obstante, para maximizar el aprovechamiento de tales residuos es necesario profundizar en el estudio del efecto de las variables del proceso en la producción de estos metabolitos de alto valor agregado, **por tal motivo es medular enfocar los esfuerzos en la caracterización fenomenológica del sistema: hidrodinámica y transferencia de calor, ya que esto será esencial en el diseño conceptual a nivel industrial.**

Metodología

A. Fermentador en medio solido

El fermentador en medio solido es un biorreactor de charolas como se muestra en la figura 1, cuenta con baño exterior que permité regular la temperatura, un difusor de aire interior, un termómetro que se puede ajustar en diferentes posiciones y alturas para medir la temperatura dentro del soporte solido y una camara externa donde se pueden realizer mediciones de O_2, CO_2 y humedad conectadas a la una computadora para tener mediciones en linea, así como un manómetro para la medición de la caída de presión en el sistema.

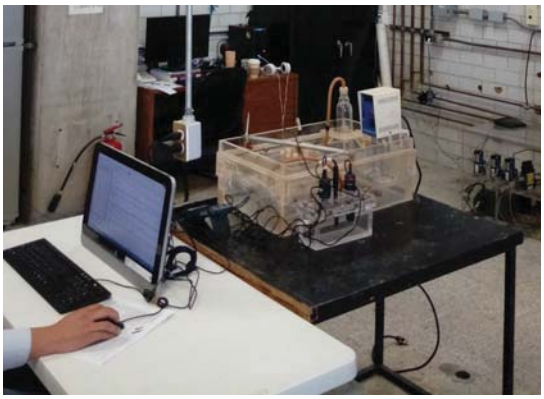


Fig. 1. Biorreactor experimental

Los parametros experimentales tanto para el análisis hidrodinámico y de transferencia de calor se muestran en la tabla 1:

Parámetro	Valor
Temperatura del sistema	30, 45 y 60 °C
Flujo de aireación (aire húmedo)	0.5, 0.75, 1 VKgm
Altura del lecho empacado	5 cm
Densidad aparente del lecho empacado	0.66 g/cm^3
Humedad del lecho empacado	60 %
Temperatura del flujo de aireación	20 °C

Tabla 1. Parámetros de operación del biorreactor

Mediante estos parámetros operacionales se determinaron caídas de presión y temperaturas que incorporadas a un modelo matemático permité el análisis fenomenológico del sistema.

B. *Modelos matématicos*

El modelo matematico para describer el proceso a nivel de hidrodinamica esta expresado en la ecuación 1:

$$\varepsilon^2 \rho_f v_z^P \nabla v_z^P = -\varepsilon \frac{\partial p_z}{\partial z} + \mu_{eff} \nabla^2 \varepsilon v_z^P \quad (1)$$

Donde:

L=$Longitud\ del\ lecho\ empacado$

μ_{eff}=μ_f+μ_T

Δp_z=$Caida\ axial\ de\ presión\ total$

μ_f=$Viscosidad\ dinamica\ del\ \ luido$

μ_T=$Viscosidad$ turbulenta

ρ_f=$Densidad\ del\ fluido$

ε=$Fracción\ vacia\ pseudo\ local$

Mientras que para la transferencia de calor el modelo matematico esta expresado de acuerdo a la escuación 2:

$$[\rho_f Cp_f + \rho_B Cp_s]\frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f Cp_f \varepsilon v_z \nabla T = K_{effr} \nabla^2 T + K_{effz} \nabla^2 T + q_{ev} \quad (2)$$

Donde:

K_{eff}=$Conductividad\ termica\ efectiva$

Cp_f=$Capacidad\ calorifica\ en\ el\ fluido$

Cp_s=$Capacidad\ calorific\ \ en\ el\ solido$

ρ_B=$Densidad\ del\ lecho\ empacado$

ρ_f=$Densidad\ del\ fluido$

T=$Temperatura$

REFERENCIAS

[1] Aparicio, G., Ruiz, R., Lopez-Isunza, F., & Castillo, O. (2017). A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation.

[2] Barrios, A. (2015). Diseño, arranque y caracterización de un biorreactor de charolas para fermentación en medio sólido. Tesis maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, CDMX.K. Elissa, “Title of paper if known,” unpublished.

[3] Singhania, R., Patel, A., Soccol, C., & Pandey, A. (2009). Recent advances in solid-state fermentation. *Biochemical Engineering Journal* (44), 13-18.

[4] Carrillo, G. (2011). Producción de lipasas por Yarrowia lipolytica en fermentación en medio sólido. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, CDMX.

[5] INEGI. Censo Nacional de Gobiernos Municipales y Delegacionales, 2013. Módulo 6. Residuos Sólidos Urbanos. México. [http://www3.inegi.org.mx/sistemas/temas/default.aspx?s=est&c=21385].

Comparación de dos especies de microalgas oleaginosas para la producción de biodiésel

K.F. Hernández Salgado, J. A. Colín Luna, B. E. Chávez Sandoval*, M. M. González Brambila.*
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana
Ciudad de México, México
*uam_210207@hotmail.com, becs@azc.uam.mx

Martha Martínez García
UBIPRO FES Iztacala
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad de México, México
marmartinezgar@hotmail.com

***Resumen*—Las microalgas poseen patrones de composición lipídica particulares de acuerdo a su identidad específica, localización geográfica o una combinación de estos factores y están surgiendo como materias primas adecuadas para la producción de biocombustibles renovables. Las rutas metabólicas implicadas en la biosíntesis de compuestos ricos en energía, tales como lípidos y carbohidratos influyen directamente con los factores ambientales necesarios para que estos microorganismos puedan realizar su pleno potencial. En los últimos años se han estudiado los ésteres metílicos derivados de ácidos grasos producidos por microalgas de tal forma que permita a la ingeniería una mejor capacidad para convertir la biomasa de microalgas en biocombustibles precursores útiles. Esto da un nuevo impulso para la investigación de los sistemas de cultivo cerrados y los procesos de producción existentes para cumplir con las especificaciones de biodiésel. En el presente trabajo se compararon los principales ácidos grasos de dos especies de algas verdes: *Botryococcus braunii* originaria de Cuzco, Perú y *Coccomyxa sp.* de Marble Point, Antártida ambas cultivadas en condiciones de laboratorio.**

***Keywords*—microalgas; biocombustible; ácidos grasos de metil éster; biodiésel.**

I. Introducción

Existen dos grandes problemas que enfrenta el mundo en el área energética: la disminución de las reservas petroleras y la contaminación causada por la quema de los combustibles fósiles. A partir de la revolución industrial (siglo XVIII y XIX) se comenzó a observar la presencia de gases emitidos durante los procesos productivos, y solo hasta el siglo XX, los científicos y los políticos comenzaron a tomar en consideración las alteraciones generadas a los ecosistemas y a la población humana [1]. La crisis del petróleo de 1970 provocó gran interés a nivel mundial en el desarrollo de biocombustibles como fuente alterna al uso de combustibles derivados de petróleo [2]. A partir de esto, surge la necesidad de opciones efectivas para sustituir a los combustibles fósiles con alternativas viables, renovables, limpias y sostenibles. El uso de cultivos de alto contenido oleaginoso derivados del maíz, soya, canola, aceite de palma entre otros ha sido estudiado exhaustivamente [3]. Sin embargo, estos cultivos requieren grandes extensiones de tierras para proporcionar cantidades significativas de biomasa para la producción de combustibles, esto podría ocasionar una crisis alimentaría por la escasez de suelos cultivables, como resultado las microalgas son una excelente elección para la producción de combustibles renovables. Estos simples organismos unicelulares fotosintéticos, han sido identificados como una alternativa sostenible en la búsqueda de materias primas para la producción de combustibles alternativos [4].

II. Justificación

Hoy en día se esperan nuevos estudios que evalúen las bases celulares y moleculares de los cuerpos lipídicos y su acumulación de estos en la especie mediante la síntesis metabólica de hidrocarburos que conduzcan al único uso de estas algas para estar disponibles de recursos de energía renovables. Los estudios realizados en varias partes del mundo han puesto de manifiesto las principales ventajas y desventajas del uso de microalgas como fuentes de energía [5]. Sin embargo, hay una necesidad de identificar los factores bioquímicos y ambientales que podrían acelerar la síntesis y promover la acumulación de hidrocarburos.

III. Metodología

Para el estudio de comparación entre dos especies de microalgas, se tuvo el cuidado de seleccionar especies de microalgas con capacidad oleaginosa, capacidad fotosintética, producción de lípidos y resistencia de adaptación a las condiciones de cultivo establecidas en laboratorio. Se utilizaron cultivos unialgales de las especies: *Botryococcus braunii* y *Coccomyxa subellipsoidea* C-169. Las biomasas de ambas microalgas se cultivaron por separado de manera autótrofa en agua residual doméstica dentro de un sistema cerrado de cultivo que incorpora luz blanca y condiciones controladas de temperatura, pH, fotoperiodo y aireación.

Los inóculos se iniciaron con 1mL de cada cepa de microalga vertida en 10 L de agua residual. Se monitoreó pH, temperatura, densidad óptica y concentración de nitrógeno (ión amónio NH_4^+) cada 72 h a una misma hora. Transcurrido el tiempo de cultivo la biomasa producida de cada especie se llevó a la centrifuga y el sobrenadante se retiró de la biomasa. El 90% de la humedad en la biomasa fue eliminado en una estufa de cultivo a 310 K por 12 h. posteriormente fue pulverizada en mortero. Para la extracción de aceites y su conversión se llevó a cabo la reacción de transesterificación

directa con catálisis ácida y co-disolvente con una relación molar alcohol/aceite 3:1. En un tubo Hass se agregó 1 g de polvo de microalgas con 4 mL de metanol, 8 mL de n-hexano, 8 mL de H_2SO_4 0.5 M y se dejó reaccionar por 180 min a 358 K en autoclave [6]. El resultado de esta reacción es la producción de ácidos grasos de metil éster (FAME) y glicerina que deben separarse. La mezcla se llevó a un embudo de decantación durante 24 h. posteriormente se retiró la fase más densa (glicerina y residuos de alga), obteniéndose así la fase oleosa (biodiesel producido). Este se llevó al rotavapor para recuperar el hexano, el biodiésel producido se lavó con ¾ de agua destilada respecto al volumen obtenido.

Finalmente, los FAME fueron identificados con los espectros de masa de cada compuesto comparándolos con la biblioteca del equipo y las muestras patrón inyectadas al cromatógrafo de gases equipado con un detector de masas (CG-MS). Para el método cromatográfico de detección de FAME se usó una rampa de temperatuta para el horno de 283 K/min, desde 433 K hasta 503 K durante 8 min, con una temperatura del inyector de 498 K, flujo de 1mL/min de Helio y una columna Elite-Wax de 30 m de largo y temperatura máxima de 513 K [7]. La proporción de los metil ésteres se estimó a partir de la relación de áreas cromatográficas, considerando el área de cada uno de los productos entre el área total de todos los picos identificados como posibles metil éster, los resultados se muestran en la siguiente sección.

IV. Resultados

La intensidad de luz, la temperatura y la concentración de nutrientes son factores importantes en la regulación del crecimiento de microalgas. Los resultados indicaron que el crecimiento en ambas microalgas tuvo un efecto inhibitorio a causa de la intensidad de luz proporcionada en laboratorio (4,200 lux/m^2). En las figuras 1 y 2 se muestran las cinéticas de producción de biomasa de cada microalga en relación con la velocidad del consumo de ión amonio.

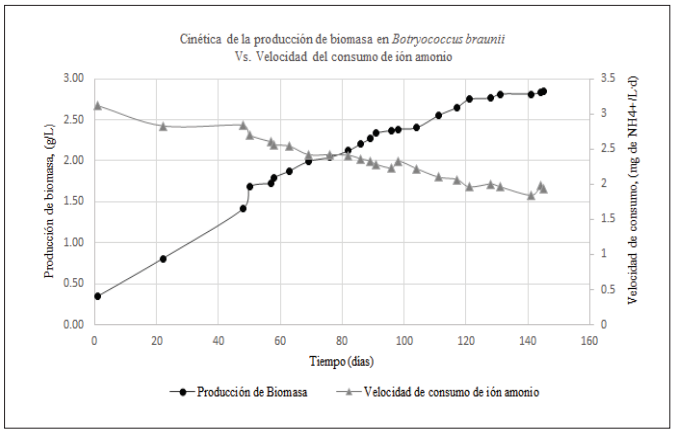


Fig. 1. Cinética de la producción de biomasa de *Botryococcus braunii* Vs. Velocidad de consumo de ión amonio

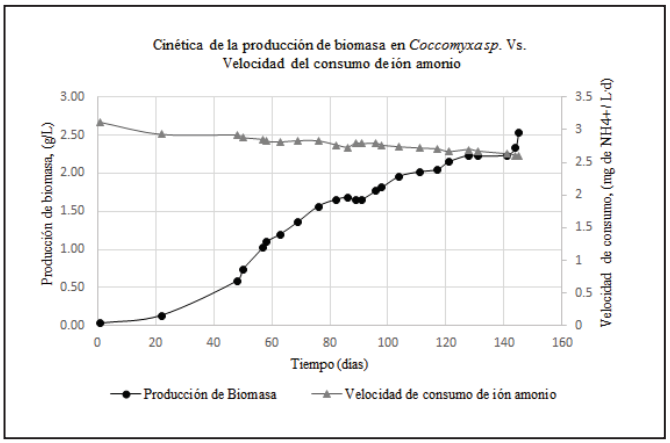


Fig. 2. Cinética de la producción de biomasa de *Coccomyxa sp.*Vs. Velocidad de consumo de ión amonio

Las cinéticas indican una baja actividad de crecimiento en ambas especies. La velocidad de consumo y desaparición de amonio en aguas residuales a través de microorganismos autótrofos se considera proporcional a la concentración de biomasa. *Botryococcus braunii* presentó mayor tolerancia a bajas intensidades de luz, el crecimiento no se vio interrumpido en ninguna microalga, sin embargo, *Coccomyxa sp.* tuvo una menor productividad y el consumo de ión amonio fue más lento.

El metabolismo lipídico que desempeñaron las microalgas durante la aclimatación de las condiciones proporcionadas en laboratorio se manifestó en respuesta con la biosíntesis de ácidos grasos y triglicéridos que produjo cada microalga. Se identificarón un total de 9 ácidos grasos en *Botryococus braunii* y 10 en *Coccomyxa sp*. Es importante conocer el porcentaje ácidos grasos saturados (SAFA), monoinsaturados (MUFA) y poliinsaturados (PUFA) de cada microalga. En la tabla 1 se muestra la composición de FAMEs y su porcentaje en abundancia por unidad de área.

Tabla 1

Porcentaje de la composición de FAMEs por unidad de área		
Especie de microalga	*Botryococcus braunii*	*Coccomyxa sp.*
FAME	% de metil éster	% de metil éster
C12:0	-	0.21
C14:0	1.29	1.70
C16:0	24.37	35.17
C18:0	2.52	2.08
C16:1 ω-9	-	0.45
C16:1 ω-7	3.55	10.12
C18:1 ω-9	14.60	4.46
C18:2 ω-6	29.24	23.63
C18:3 ω-3	16.26	21.08
C16:3	6.79	-
C20:4 ω-6	1.35	1.05
Total	99.92%	99.95%

Como se observa en la Tabla 1, los 3 compuestos mayoritarios identificados en ambas microalgas son el ácido palmítico (16:0); Linoléico (C18:2 ω-6) y Linolénico (C18:3 ω-3) adicionalmente, el ácido oleico (C18:1 ω-9) en *Botryococcus braunii* y por primera vez se reporta la aparición del ácido

palmitoleíco (C16:1 ω-7) en *Coccomyxa sp*. Estos 5 ácidos grasos representan aproximadamente el 85% y 90% respectivamente del área total de FAME localizados mediante GC-MS. Los resultados de la tabla 1 permiten determinar el porcentaje de SAFA, MUFA y PUFA mostrados en la tabla 2.

Tabla 2

Porcentaje de la sumatoria del contenido de ácidos grasos saturados (SAFA), monoinsaturados (MUFA) y poliinsaturados(MUFA)		
Ácidos grasos	*Especie de microalga*	
	Botryococcus braunii	*Coccomyxa sp.*
Σ % SAFA	28.17	39.17
Σ % MUFA	18.16	15.04
Σ % PUFA	56.66	45.78
Total	99.99	99.99

De manera que *Botryococcus braunii* y *Coccomyxa sp.* son microalgas ricas principalmente en ácidos grasos poliinsaturados (PUFA) y saturados (SAFA) de alto valor agregado (ω-3 y ω-6).

V. Conclusiones

Las condiciones ambientales jugaron un papel muy importante para el pleno desarrollo de ambas especies, la adecuada proporción de intensidad luminosa es un factor decisivo para iniciar un cultivo productivo. La composición cualitativa del perfil de ácidos grasos metilados (FAME) de *Botryococcus braunii* y *Coccomyxa sp*. cultivadas en condiciones de laboratorio fue bastante parecida aunque, cuantitativamente *Coccomyxa sp.* sintetizó menos del 50% de PUFAs contra un 53.66% de *Botryococcus braunii* dado que la Norma Europea de biodiesel EN14214 especifica un límite de 12 y 1%, para los niveles de insaturación (C18:3) y poliinsaturados (más de cuatro enlaces dobles), respectivamente, para ser considerado biodiésel de calidad, además metabolizó 11% más de SAFAs del total de FAME identificados en ambas especies.

Referencias

[1] Luis Carlos F., Jorge M, Aarón M., y Jesus B., "Producción de biocombustibles a partir de microalgas". Vol. 8, Número 3. Universidad Autónoma Indígena de México. Sonaloa. P.p. 101-115, 2012.

[2] Govinda T. y Ashish S. "How much hope should we have for biofuels?". Energy. 36(4): 2055-2069, 2011.

[3] Yusuf C. "Biodiesel from microalgae". Journal Biotechnology Advances. 25(3), 294-306, 2007.

[4] Linda S., Joe M. F. y D. Treece G. "Intensive algae culture techniques". Mcvey, J. P. (Ed.). Crc Handbook of mariculture. Vol. 1 Crustacean Aquaculture, 2nd. Edition. Crc Press, Inc., Boca Ratón Florida, Usa. Pp. 105-109, 1993.

[5] Liam B. y Philip O., "Biofuels from microalgae: a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products." Journal. Renewable & Sustainable Energy Reviews. 14(2), 557–577, 2010.

[6] Hechun C., Zhiling Z., Xuwen W., y Xiaoling M., "Direct biodiesel production from wet microalgae biomass of Chlorella pyrenoidosa through in situ transesterification" Journal BioMed Res. (pp. 1–6), 2013

[7] Emigdio G. Z., Transesterificación de aceites residuales para la obtención de biodiesel utilizando biocatalizadores de enzima inmovilizada en arcilla pilareada. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Ciudad de México, México. 2016.

Análisis experimental de las propiedades eléctricas de módulos solares base Silicio contrastado con un modelo eléctrico teórico

S.M. Ruiz Herrera, N. Y. Mejias Brizuela*, E.E. Orozco Guillen., e I. U. Correa Fierro*
Unidad Académica de Ingeniería en Energía
Universidad Politécnica de Sinaloa
Mazatlán, Sinaloa
*sandraa_so@hotmail.es , nmejias@upsin.edu.mx

***Resumen*— La energía solar fotovoltaica en México, cada día incrementa su potencia de instalación debido a su disponibilidad, abundancia y accesibilidad económica. En este trabajo se muestra el comportamiento eléctrico experimental de un módulo solar fotovoltaico policristalino de 250 W de potencia nominal y se contrasta con el modelo matemático de un solo diodo que describe también el comportamiento eléctrico del mismo. La finalidad es simular el comportamiento eléctrico bajo condiciones ideales del módulo solar fotovoltaico a partir de datos dados en la ficha técnica y el comportamiento bajo condiciones de trabajo, ya que de ello depende la producción energética en un sistema solar fotovoltaico. Se hace medición de la irradiación solar durante varios días del mes de mayo, la corriente de cortocircuito, el voltaje a circuito abierto y la temperatura del módulo solar fotovoltaico**

Keywords— *Curvas I-V, Paneles base Si, Modelo matemático, Irradiancia solar, Propiedades eléctricas*

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la humanidad consta de serios problemas ambientales debido a la sobrepoblación debido a que principalmente surge la necesidad de la utilización de mayores cantidades de energía para poder saciar las necesidades de dicha población. Debido a que hay una mayor demanda de energía y a que la energía proveniente de combustibles fósiles causaba un impacto negativo en el medio ambiente se ha visto la necesidad de buscar alternativas no contaminantes las cuales se hacen llamar fuentes de energía renovables. Entre estas fuentes nuevas de energía se encuentran los módulos solares.

El funcionamiento de un sistema solar fotovoltaico consiste en convertir la energía solar en energía eléctrica, mediante la utilización de semiconductores y el efecto fotoeléctrico [1], la cual puede ser utilizada en los hogares, comercios e industrias. Esta puede ser considerada como la más importante ya que tiene una alta disponibilidad y abundancia. [2]
Sin embargo esta fuente de energìa cuenta con sus propias incovenencias, como por ejemplo el hecho de que los valores de la corriente disminuyen cuando la celda fotovoltaica empieza a calentarse. [3]

Actualmente se han desarrollado diversos modelos matemáticos los cuales describen el comportamiento que tienen estos módulos solares. En ellos se puede apreciar cómo se comportan bajo diferentes temperaturas y como esto afecta el voltaje, corriente y potencia. Todos los modelos se basan en la relación corriente- voltaje resultante de un diodo, esto es debido a la facilidad de programar, ya que si se usará cualquier otro dispositivo se tendrían que tomar en cuenta diversas variables las cuales causarían un gran problema al momento de programarlas. [2]

En este trabajo se presenta la comparación grafica de las propiedades electricas esenciales de modulos solares fotovoltaicos determinadas a partir de datos experimentales y los datos bajo condiciones idelaes de fabricación del mismo simulados en el modelo matematico de un solo diodo

II. DESARROLLO

Las condiciones de funcionamiento de una célula fotovoltaica tales como la irradiación y la temperatura afectan directamente a la tensión, intensidad y potencia generada por la misma y es

conveniente saber cómo afectan estas condiciones en el comportamiento de una célula solar.

A. Funcionamiento del módulo solar.

Los módulos solares fotovoltaicos están hechos de la misma clase de materiales semiconductores, tales como el silicio.
Características principales de los módulos solares de silicio.

- Elemento abundante como materia prima; debido a la relativa baja densidad energética de la radiación solar, se requiere de suficiente área y material para su uso práctico.[4]
- Desarrolla mayor eficiencia de conversión de luz a electricidad, comparadas con el silicio multicristalino o el de amorfo hidrogenado. [4]
- Los fabricantes de los módulos garantizan que su vida útil será de más de 20 años. [4]
- Es un material semiconductor de banda indirecta por lo tanto con la tecnología convencional se requiere al menos 100 micrómetros de espesor, es decir 0.1 mm. [4]

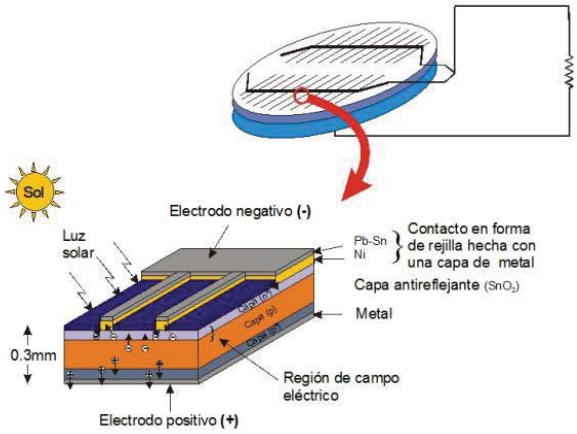


Fig. 1. Funcionamiento del módulo solar de silicio dopada con fósforo. [4]

En la Fig. 1 se muestra el funcionamiento de la celda solar base silicio, al cual le sobran electrones con carga negativa, y dopado de fosforo, al cual le faltan electrones con carga positiva. Cuando los módulos solares se exponen a la luz del sol directamente se mueven los electrones de la parte de la celda que le sobran hacia la parte de la célula que le faltan. Este movimiento de electrones es justamente la corriente eléctrica

B. Efectos de la Radiación Solar.

El factor principal el cual gobierna la productividad de la celda solar y por lo tanto del módulo solar fotovoltaico es la radiación solar, esto es debido a los materiales con los que se ha hecho la celda solar. En la Fig. 2 se puede observar que la corriente aumenta mientras mayor sea la radiación en una celda solar. [5]

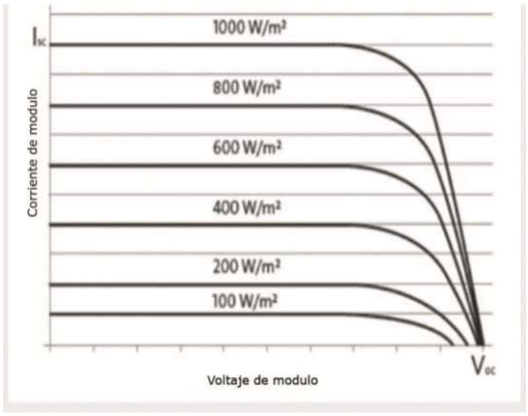


Fig. 2. Comportamiento del voltaje (v) y la corriente (A) cuando se varía la irradiación solar. [5]

C. Efectos de la temperatura en la celda.

La temperatura tiene una gran influencia en el comportamiento de las módulo solar, ya que al incrementar la temperatura aumenta ligeramente la corriente, lo cual provoca que la tensión (voltaje) disminuya, teniendo entonces la disminución de la potencia de 0.3% a 0.5% por cada grado de temperatura ºC. [5]

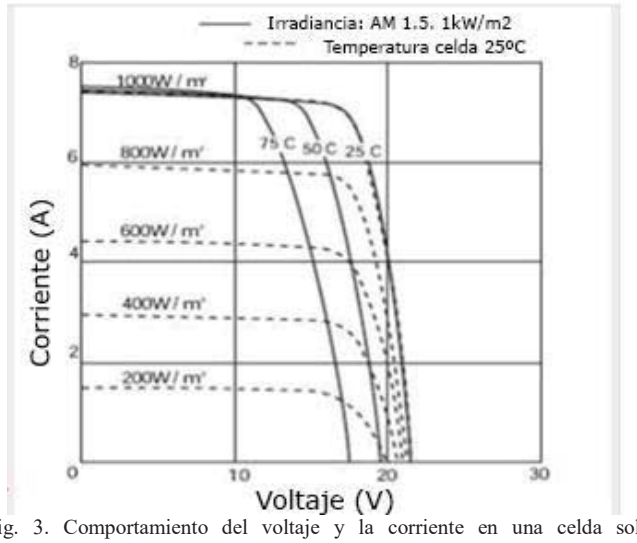


Fig. 3. Comportamiento del voltaje y la corriente en una celda solar dependiendo de la temperatura. [4]

D. Modelo matemático de un solo diodo de un módulo solar fotovoltaico.

Los módulos solares deben de ser conectadas en una configuración serie – paralelo para poder generar un nivel más alto de energía y así formar un módulo solar fotovoltaico. El modelo matemático que describe a un módulo solar fotovoltaico se muestra en la ecuación (1), donde el número de celdas en paralelo viene dado por el prefijo Np, mientras que el número de celdas en serie viene dado por el prefijo Ns [2]

$$I = NpI_L - NpI_o\left[\exp\left(\frac{\frac{qV}{Ns} - \frac{IR_s}{Np}}{a}\right) - 1\right] \quad (1)$$

Mientras que para la corriente de saturación inversa en condiciones de referencia se utiliza la ecuación (2):

$$I_{O,REF} = \frac{I_{sc}}{\left[\exp\left(\frac{V_{oc}}{N_S * a} - 1\right)\right]} \quad (2)$$

E. Representaciòn del modelo.

Los parámetros requeridos para la simulación, generalmente pueden ser obtenidos de las hojas de datos proporcionadas por el fabricante. Uno de los parámetros más importantes, es el voltaje de circuito abierto (VOC), el cual se obtiene asumiendo que la corriente de salida es cero. Por otro lado, la corriente de corto circuito (Isc) se obtiene asumiendo que el voltaje de salida es cero.

Para ilustrar la simulación, como ejemplo, se utilizó un módulo solar fotovoltaico de silicio policristalino de 250 W en condiciones de referencia (STC, Temperatura de Celda = 25°C, Irradiación= 1000 W/m2, AM=1.5), constituido por 60 módulos solares y cuyas características se identifican en la Fig. 3.

Para obtener la simulación se tomaron en cuenta los datos dados por el fabricante que se aprecian en la tabla 1.

Características	ERDM 250 M6
Voltaje en Circuito Abierto (Voc)	37.70 V
Voltaje de Operación Optimo (Vmp)	30.0 V
Corriente de Cortocircuito (Isc)	8.80 A
Corriente de Operación Óptima (Imp)	8.34 A
Potencia Máxima en STC (Pmax)	250 W
Temperatura de Operación (°C)	-40 a 90
Máximo Voltaje del Sistema	1000 V
Máximo Valor del Fusible	20 A
Tolerancia de Potencia	+/-3 %
Eficiencia	15.40%

Tabla 1. Datos de fabricación de módulo solar fotovoltaico policristalino ERDM 250W.

III. Resultados

A. Curvas VP experimentales de un panel solar fotovoltaico policristalino 250 W.

Se realizaron mediciones de corriente, voltaje y potencia con un analizador de señales **prova 210 12A** de manera consecutiva durante un largo de un mes. Obteniendo de esta manera los datos que se observan en la Fig 4 y Fig 5.

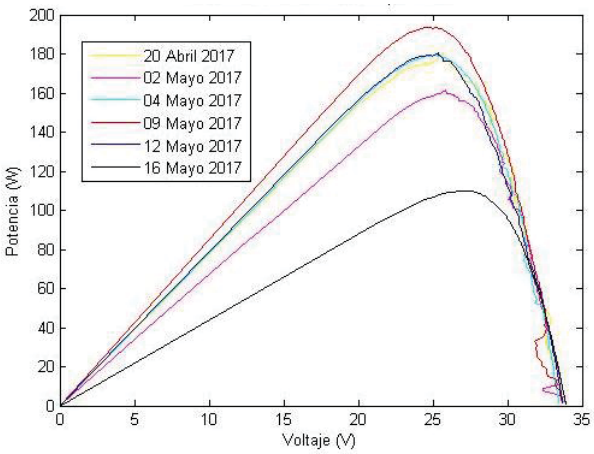


Fig 4. Comportamiento experimental del voltaje (v) y la potencia (W) de un panel solar fotovoltaico policristalino 250W bajo condiciones fijas de irradiación solar recibida en la localidad de Mazatlán, Sinaloa.

En la Fig. 4 se puede observar que la potencia máxima que se obtuvo fue de 190 W el día 09 de Mayo de 2017, bajo una irradiación solar de 980 W/m^2, así como se aprecia en la Tabla 2. Mientras que, la potencia mínima se obtuvo el día 16 de Mayo de 2017, debido a que la irradiación solar de ese día fue menor de 517 W/m^2.

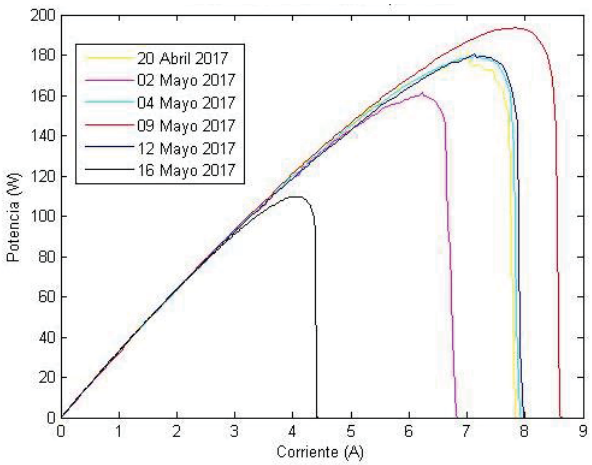


Fig 5. Relación corriente (A) y potencia (W) de las diferentes muestras obtenidas a lo largo del mes.

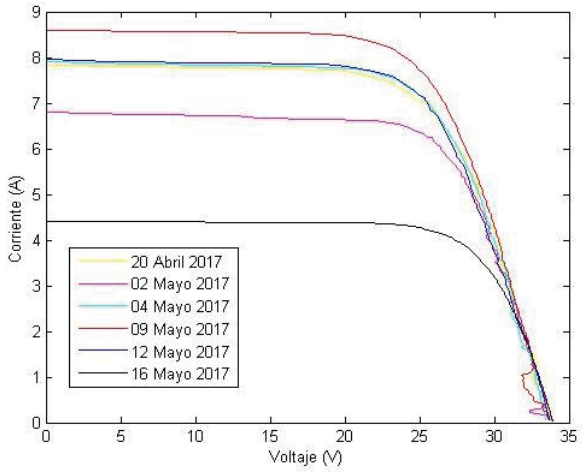


Fig 6. Curva I – V de las diferentes mediciones hechas a lo largo del mes.

Día	Irradiación (W/m^2)	Hora
20/04/2017	850	10:42
02/05/2017	870	09:34
04/05/2017	959	10:41
09/05/2017	980	11:56
11/05/2017	930	10:51
12/05/2017	959	14:36
16/05/2017	517	13:11

Tabla 2. Condiciones a las cuales el panel se encontró a lo largo del mes.

PANEL TOTALMENTE LIMPIO	Imaxp (A)	Vmaxp (V)	Pmaxp (W)
20/04/2017	7.027	25.66	180.3
02/05/2017	6.241	25.83	161.2
04/05/2017	7.16	25.07	179.5
09/05/2017	7.803	24.8	193.6
11/05/2017	6.553	25.6	167.8
12/05/2017	7.127	25.35	180.7
16/05/2017	4.058	27.05	109.7

Tabla 3. Caracteristicas eléctricas del panel bajo las diferentes condiciones.

La temperatura que se toma en cuenta para cada muestra es la de 28ºC
En la Fig 6 se aprecia también que el voltaje máximo obtenido es de 34.9 Volts y la corriente máxima de 8.5 Amperes, mientras que los datos mínimos son de 35 volts y 4.5 Amperes.

B. Datos obtenidos mediante el modelo matemático de un solo diodo.

El modelo matemático que se utilizo fue desarrollado en Matlab de tal manera que solamente se insertaban los datos obtenidos y se obtenían las gráficas para nuestra investigación.

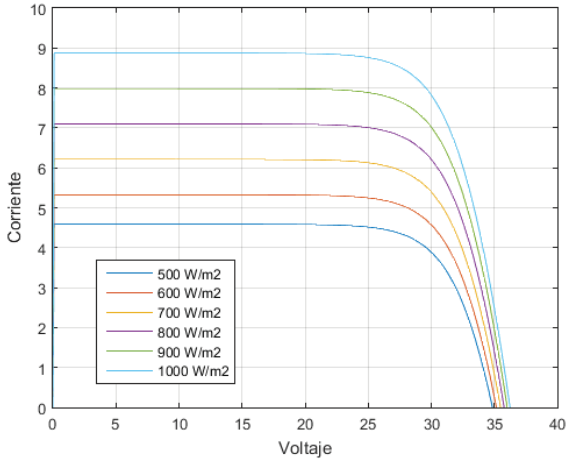


Fig. 7. Curva I – V para diferentes rangos de irradiación.

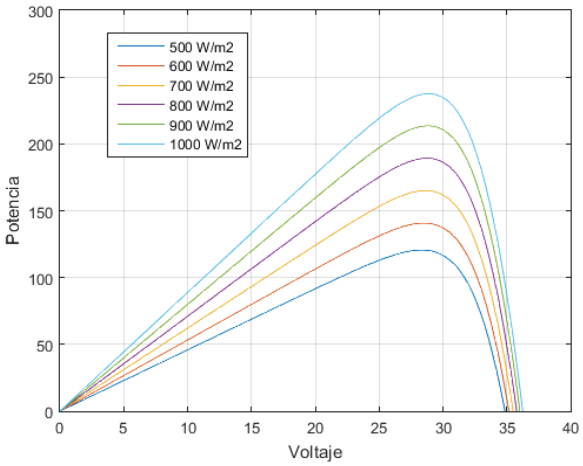


Fig. 8. Curva P – V para diferentes rangos de irradiación

En los datos obtenidos mediante el modelo matemático se aprecia en la Fig. 8 que la potencia obtenida para una radiación de 900 W/m^2 es de unos 220 W junto con un voltaje de 35 volts. Mientras que en la Fig. 8 se muestra que para la misma radiación se obtiene una corriente de 8 amperes y para una radiación de 1000 W/m^2 se obtienen 230 W, 35 Volts y 9 amperes.

IV. Conclusiones

Se obtuvieron los datos en condiciones ideales mediante el modelo matemático y se compararon con datos reales medidos en condiciones de temperatura e irradiación en Mazatlán, Sinaloa. Dando como resultado una gran diferencia entre el modelo matemático y los datos reales.

Hay diversas razones por las cuales un módulo solar fotovoltaico no puede ser 100% eficiente así como se explicaron al principio de este artículo. Así como el amarilla miento de las celdas a lo largo del tiempo, sobrecalentamiento de las celdas, acumulación de suciedad en la superficie del panel, sombras que se encuentren alrededor de él, entre otras. Sin embargo la ecuación que se utilizó para el modelo matemático no toma en cuenta estas variables.

Reconocimientos

Los autores agradecen al programa para el desarrollo profesional docente para el tipo superior (PRODEP) por el financiamiento otorgado al proyecto bajo la convocatoria de nuevo ptc.

Referencias

[1] Erenovable, «Erenovable,» 01 Agoto 2016. [En línea]. Available: http://erenovable.com/como-funcionan-los-paneles-solares/. [Último acceso: 04 Junio 2017].

[2] E. Granda Gutierrez, O. Orta, J. Díaz Guillén, M. Jimenez y M. Osorio, «MODELADO Y SIMULACIÓN DE CELDAS Y MÓDULOS SOLARES,» *Memoria Electro,* nº 35, pp. 17-22, 2013.

[3] «Ingelibre,» 09 Noviembre 2014. [En línea]. Available: https://ingelibreblog.wordpress.com/2014/11/09/influencia-de-la-irradiacion-y-temperatura-sobre-una-placa-fotovoltaica/. [Último acceso: 04 Junio 2017].

[4] Y. Matsumoto, «Módulo solar de silicio: fundamento y tendencia,» *Caos Conciencia 3,* vol. 3, pp. 33-44, 2011.

[5] S. Eliseo, «Eliseo Sebastian,» 29 Enero 2017. [En línea]. Available: http://eliseosebastian.com/efectos-de-la-radiacion-y-la-temperatura-en-celda-solar-fotovoltaica/. [Último acceso: 13 Junio 2017].

[6] Ospino Castro, A., Robles Alagarín, C., & Duran Pabón, A. (Julio de 2014). Modelo y simulación de un panel fotovoltaico empleando técnicas de inteligencia artificial. *Ingeniería Energética Vol. XXXV*, 225-233.

[7] Fernández Ferichola, J. (s.f.). Caracterización de módulos fotovoltaicos con dispositivo portatil. Madrid, España

El futuro de los biocombustibles en México

J.A.Romero García; J. J. Arenas Romero; J. García Lira; M. D. Castillo Sánchez
Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Instituto Politécnico Nacional
Cd. de México, México
andres.romeromex@gmail.com

Resumen— **Debido a la apertura de nuevas tecnologías para la producción de energía en nuestro país, México pretende ser un potencial líder en la generación de energía. Con la aparición de la reforma energética, varias empresas internacionales dedicadas a la producción de energía, han decidió apostar e invertir en desarrollo tecnológico innovador para diversificar el suministro de energía y aumentar el uso de energía renovable, lo cual es conveniente para México por razones estratégicas, económicas y ambientales. Los biocombustibles pueden desempeñar un papel prominente en este esfuerzo, pero es importante que su producción y uso cumplan criterios estrictos de sustentabilidad. La buena gestión de biocombustibles en México puede ayudar a resolver los problemas globales y desempeñar un papel de liderazgo en la demostración del uso responsable de sus recursos. Para que el país pueda hacer uso efectivo de los biocombustibles y hacerlos beneficiosos para la sociedad y el medio ambiente, es necesario asegurar que se cumplan los siguientes requisitos:**

- **Contribuya al bienestar económico regional y nacional**
- **No impacte indebidamente a la calidad del aire, el agua y el suelo**
- **Reduzca realmente la emisión neta de efecto invernadero**
- **No requiera de cuantiosos subsidios**
- **No compita con la producción de alimentos o afecte negativamente a sus mercados**
- **No afecte a la biodiversidad ni contribuya a la deforestación**
- **No conlleve el uso excesivo de fertilizantes y pesticidas que dañen a los ecosistemas**
- **No degrade o agote recursos naturales esenciales como el agua y los suelos fértiles**

Una política inteligente y responsable para promover los biocombustibles en México debe tomar en cuenta todos estos factores, así como aprovechar las experiencias y el conocimiento internacionales, muy abundantes ahora, para encontrar nuestro camino hacia el desarrollo energético sustentable.

Keywords— Energía, Biocombustibles, Reforma energética, Sustentabilidad, Medio ambiente.

I. Introducción

Los **biocombustibles** contienen componentes derivados a partir de biomasa, es decir, organismos recientemente vivos o sus desechos metabólicos. Los biocomponentes actuales proceden habitualmente del azúcar, trigo, maíz o semillas oleaginosas. Es un tipo de combustible que consiste de una mezcla de sustancias orgánicas, conformadas a partir de átomos de hidrógeno y de carbono, y que principalmente es utilizado en aquellos motores conocidos como de combustión interna. Cabe destacarse que estos motores se caracterizan por lograr la energía mecánica de la energía química, que le provee un combustible que explota adentro de la cámara de combustión correspondiente. Básicamente, el biocombustible proviene de la biomasa, tal como se denomina a aquella materia de tipo orgánico que resulta de un proceso biológico o natural [1].

II. El hombre y la energía

El ser humano, como todo ser vivo, depende del entorno para obtener energía. Previo al desarrollo industrial, el hombre utilizaba los animales, los vegetales, la fuerza del viento y del agua para obtener la energía necesaria para sus funciones vitales, para producir calor, luz y transporte. Luego, el hombre pasó a utilizar fuentes de energía almacenada en recursos fósiles, primero fue el carbón y posteriormente el petróleo y el gas natural. Actualmente, los combustibles fósiles y la energía nuclear proporcionan cada año alrededor del 90% de la energía que se utiliza en el mundo. Pero las reservas de combustibles fósiles son limitadas y, en mayor o menor grado, son contaminantes.

Desde mediados del siglo XX, con el crecimiento de la población, la extensión de la producción industrial y el uso masivo de tecnologías, comenzó a crecer la preocupación por el agotamiento de las reservas de petróleo y el deterioro ambiental. Desde entonces, se impulsó el desarrollo de energías alternativas [2] basadas en recursos naturales renovables y menos contaminantes, como la luz solar, las mareas, el agua, y la bioenergía proveniente de los biocombustibles.

La siguiente tabla 1, resume los biocombustibles, que se pueden obtener a partir de la biomasa:

Tabla 1

Tipos de combustibles obtenidos de la biomasa		
Sólidos	Líquidos	Gaseosos
Paja Leña sin procesar Astillas Briquetas Carbón vegetal	Alcoholes Biohidrocarburos Aceites vegetales y ésteres derivados Aceites de pirolisis	Gas de Gasógeno Biogás Hidrógeno

Fuente: http://usuarios.lycos.es/biodieseltr/hobbies4.html

III. DESARROLLO DE LOS BIOCOMBUSTIBLES EN MÉXICO

Considerando los biocombustibles como una oportunidad de desarrollo sustentable, el gobierno mexicano se ha enfocado principalmente en la producción de biocombustibles líquidos tales como el etanol y el biodiesel. El etanol se produce a partir de los azúcares y almidones que se encuentran en los vegetales, tales como, la remolacha azucarera, la caña de azúcar y el maíz, entre otros. Por su parte, el biodiesel se obtiene a partir de las grasas animales o vegetales que se encuentran en el girasol y la soya, entre otros. Al respecto, la Secretaría de Energía de México (SENER), patrocinado por el Banco Interamericano de Desarrollo (BID) y la GTZ (Cooperación Técnica Alemana), llevó a cabo un estudio intitulado "Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México", el cual presenta un diagnóstico de las posibilidades del bioetanol y biodiesel como combustibles para el transporte en México [3].

De conformidad con dicho estudio "existe una oportunidad importante para que México emprenda la producción de etanol a gran escala". Con base en criterios como la disponibilidad de una tecnología madura, los costos, las necesidades de inversión, la superficie requerida, el índice de energía neta, las emisiones y la mitigación de gases de efecto invernadero, se seleccionó a la caña de azúcar como el cultivo más promisorio de inmediato. Sin embargo, estos últimos años se han emprendido varios proyectos inclinados a la producción de bioenergéticos a partir de la *jatropha curca*, la cual tiene como ventajas ser una planta endémica y no ser comestible, a diferencia de la caña de azúcar. Por otra parte, el estudio señala que la producción de biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo.

IV. BENEFICIOS DERIVADOS DEL DESARROLLO

El desarrollo de los biocombustibles [4] ofrece varios beneficios, ya sean económicos o ambientales, tales como:

- El fomento de la seguridad energética ante el futuro agotamiento del petróleo.
- Ahorro de combustibles fósiles y reducción en la importación de dichos combustibles.
- La reducción de emisiones de contaminantes a la atmósfera y gases de efecto invernadero.
- Desarrollo de las zonas rurales y generación de empleos.

V. REGULACIÓN DE LOS BIOCOMBUSTIBLES

La producción de bioenergéticos a partir del grano de maíz, por ejemplo, con permiso de la autoridad competente que es la SAGARPA, la cual expide dicho permiso solamente cuando existan inventarios excedentes de producción interna de maíz para satisfacer el consumo nacional [5]. La SAGARPA resuelve en el término de quince días hábiles sobre la procedencia de las solicitudes de permisos para la producción de bioenergéticos a partir del maíz y los permisos que otorga tienen una vigencia de un año prorrogable Ahora, en caso de uso de maíz importado para la producción de bioenergéticos sólo se requiere dar aviso a la SAGARPA. Asimismo, para la producción de insumos de bioenergéticos con el uso de cultivos agrícolas (distintos al maíz) se requiere dar un aviso de siembra a la SAGARPA, así como manifestar que se cultivará exclusivamente en terrenos con uso de suelo agrícola y no se realizará el cambio de uso de suelo forestal a agrícola. La producción, el almacenamiento, el transporte y la distribución por ductos, así como la comercialización de bioenergéticos. Respecto de las actividades relacionadas con la producción, el almacenamiento, el transporte y la distribución por ductos, así como la comercialización de bioenergéticos, la SENER es la autoridad encargada de otorgar y revocar los permisos para llevar a cabo dichas actividades. La SENER emite su resolución dentro de los veinte días hábiles siguientes al de la recepción de la solicitud y los permisos que otorga tienen una vigencia de 30 años prorrogables.

VI. IDENTIFICACIÓN DE ÁREAS DE OPORTUNIDAD

Para el aprovechamiento de las virtudes de los biocombustibles es necesario superar los grandes retos sociales y ambientales que traen con ellos los biocombustibles. En efecto, los biocombustibles pueden constituir una amenaza para la seguridad alimenticia [6]. En los países en vías de desarrollo los cultivos destinados a la producción de biocombustibles compiten con los destinados a la alimentación, lo cual puede contribuir al aumento de los precios de los alimentos y de las hambrunas. Por otra parte, se tienen que resolver los conflictos potenciales entre la producción de bioenergéticos y la protección del medio ambiente. A menudo la producción de dichos energéticos implica un mayor uso de fertilizantes y pesticidas (lo cual afecta la calidad del agua y del suelo), así como un cambio de uso de suelo de forestal a agrícola (lo cual constituye una amenaza para la biodiversidad). Por lo tanto, la producción de biocombustibles se tiene que enfocar en materias primas no alimenticias, tales como la jatropha curca. A continuación, se identifican las principales áreas de oportunidad para el desarrollo de los biocombustibles en México.

- Reducir el costo elevado de la producción de los biocombustibles.
- Fomentar el desarrollo del capital humano. • Impulsar la investigación y el desarrollo.
- Mejorar la información respecto de los biocombustibles y facilitar su acceso.
- Preservar los medios de subsistencia y el bienestar de los grupos más vulnerables, asegurando su seguridad alimenticia.
- Garantizar la protección del medio ambiente y en particular de la biodiversidad, así como de la calidad de los suelos y del agua.

VII. LOS PRODUCTORES Y LOS CONSUMIDORES

LOS PRODUCTORES

- Fomentan la participación de los pequeños agricultores en los sistemas de comercialización de la bioenergía.
- Reducen al mínimo las repercusiones ambientales adversas de sus actividades (en la biodiversidad, la calidad del suelo, la disponibilidad y calidad del agua), y aseguran que sus operaciones sean eficaces para mitigar los efectos del cambio climático.
- Celebran consultas con las comunidades de la región respecto a los canales para el abastecimiento local en energía, y velan por que el recurso a las bioenergías modernas se traduzca en una mayor seguridad alimentaria y energética [7].

LOS CONSUMIDORES

- Estudian las distintas aplicaciones en pequeña escala que puede tener la bioenergía en el hogar.
- Compran energía térmica y eléctrica generada a partir de fuentes sostenibles de biomasa.
- Negocian con los gobiernos la aplicación de requisitos rigurosos relacionados con la bioenergía, incluido su uso en la producción de calor y electricidad [7].

VIII. FORMAS DE AYUDA

Los responsables de las políticas elaboran estrategias relativas a la bioenergía tras una evaluación exhaustiva de los efectos ambientales y socioeconómicos de las distintas modalidades de producción de bioenergía, proporcionan incentivos para estimular las “buenas” prácticas y desincentivos para inhibir las “malas” prácticas relacionadas con el desarrollo de la bioenergía moderna y evalúan las propuestas de financiación de proyectos bioenergéticos tomando en consideración los principales efectos ambientales y socioeconómicos asociados con estas inversiones y proyectos[8].

Las industrias alimentarias toman providencias para que los residuos industriales sean utilizados para la producción de bioenergía y garantizan que el aprovechamiento de la biomasa en la producción de energía no compita con la producción de alimentos y/o forraje y el uso de los residuos agrícolas como materias fertilizantes del suelo, además utilizan la bioenergía como fuente energética para la producción de alimentos, y reciclan los residuos agrícolas producidos en la localidad.

IX ¿EL COMBUSTIBLE DEL FUTURO?

Los biocombustibles están ahora en la encrucijada. Ofrecen una posible alternativa a los combustibles fósiles, pero necesitan mucho terreno para su desarrollo, amenazando de esta manera a la biodiversidad y el medio ambiente natural. Además, la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) que se produce por la utilización de estos biocombustibles, varía mucho dependiendo de cómo son producidos. Si se desarrollan de la manera correcta, podrían llegar a ser una importante parte de la solución. Pero si se producen de manera intensiva pueden empeorar los ya críticos problemas ambientales que la sociedad europea está encarando, como el declive de la biodiversidad y el cambio climático [9].

Los biocombustibles siempre estarán restringidos por la gran cantidad de terreno que necesitan, que entra en competencia con otras necesidades como la producción de alimentos y la conservación de la naturaleza. BirdLife International cree que la política de biocombustibles debe estar integrada en una estrategia general de reducción de GEI provenientes del transporte. Esta estrategia debe priorizar la eficiencia energética y el control de la demanda, así como el desarrollo de otros combustibles bajos en carbono que supongan un riesgo menor para el medio ambiente.

El Potencial de reducción de gases de efecto invernadero a menudo se considera que el saldo de emisiones de los biocombustibles es igual a cero. No es así. En realidad, liberan gases de efecto invernadero (GEI) durante su producción y, de hecho, la reducción en las emisiones que presentan comparada con su equivalente en combustibles fósiles es muy variable y puede ser realmente pequeña -e incluso negativa- dependiendo de cómo se cultivan y procesan.

Garantizar la sostenibilidad de los biocombustibles En estos momentos hay un gran apoyo a los biocombustibles en la Unión Europea. Esto se traduce en políticas destinadas a potenciar la producción de biocombustible y su introducción en los mercados, pero no se está haciendo lo suficiente para garantizar que su desarrollo no se realice a costa de las aves y el resto de la biodiversidad. Tampoco se está haciendo nada para asegurar que sólo se va a apoyar a los biocarburantes que produzcan una reducción significativa y cuantificada de gases de efecto invernadero (GEI). BirdLife International considera que corresponde a la UE elaborar normas adecuadas para el desarrollo sostenible del sector de los biocombustibles y por ello reclama:

1. Una política energética europea que tenga como objetivo la reducción de emisiones a través del ahorro de energía, el incremento de la eficiencia energética y el desarrollo de carburantes de bajo contenido en carbono, incluidos los biocombustibles.
2. Un sistema europeo de certificación obligatoria que asegure que los biocombustibles que se beneficien de medidas gubernamentales como subvenciones o impuestos especiales, reúnan unos estándares medioambientales mínimos, así como que estas ventajas están ligadas a la reducción de GEI. Este sistema debería aplicarse a biocombustibles producidos dentro y fuera de la UE de igual forma.
3. El apoyo a la bioenergía debe estar basado en la demanda, con el objetivo de conseguir un mercado energético que recompense a los combustibles de bajo contenido en carbono.

El apoyo basado en la oferta, como los subsidios directos a la producción de cultivos energéticos, debería evitarse. La experiencia de la Política Agraria Común ha demostrado que la utilización de subsidios a la producción tiene un impacto perjudicial para la biodiversidad y el medio ambiente[10].
4. Limitar la proliferación de objetivos hasta cerciorarse de que se han puesto en marcha las garantías aquí descritas, y establecer cualquier objetivo futuro basado en lo que puede producirse de forma sostenible y no de forma arbitraria.

IX. ¿OPORTUNIDAD O AMENAZA?

La elección es nuestra, los biocombustibles representan una oportunidad en la lucha contra el cambio climático, pero sólo si se establecen las políticas adecuadas en la UE y en los estados miembros. Sin estas medidas de garantía, los biocarburantes pueden ser ineficaces e incluso perjudiciales: fracasarán en frenar el cambio climático y originarán un daño inaceptable a la biodiversidad y al medio ambiente [11]. Sólo manejando cuidadosamente su desarrollo y dentro de las limitaciones impuestas por la disponibilidad de tierras, pueden convertirse en una importante fuente de energía para el futuro. La confianza de los consumidores en los biocombustibles como una fuente de energía verde sólo se alcanzará mediante una certificación independiente y de garantía, que abarque todo el proceso desde la producción en el campo hasta la estación de servicio.

REFERENCIAS

[1] Programa de Introducción de Bioenergéticos disponible en http://www.sener.gob.mx/res/0/ Prog%20Introd%20Bioen.pdf (Última revisión el 11 de enero de 2011).

[2] Al-Riffai Perrihan, Dimaranan Betina, Laborde David. Global Trade and Environmental Impact Study of the EU Biofuels Mandate. Final Report. ATLASS Consortium. March 2010.

[3] Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos publicada en el Diario Oficial de la Federación el 1 de febrero de 2008. Koplow D. Biofuels – At What Cost?. Government Support for Ethanol and Biodiesel in the United States. The Global Subsidies Development (GSI). October 2006.

[4] De Santi, G., Biofuels in the Europe Context: Facts and Uncertainties. Joint Research Centre (JRC), Petten, the Netherlands. 2009

[5] Reglamento de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos publicado en el Diario Oficial de la Federación el 18 de junio de 2009

[6] Mitchell, D. A Note on Rising Food Prices. World Bank, Washington DC. 2008

[7] Abbot, P., C. Hurt, and W. Tyner. What's Driving Food Prices? Farm Foundation Issue Report. March 2009. (En este estudio se analizaron 25 estudios y se le dio seguimiento después de la crisis financiera del 2009)

[8] Cepal. "Taller de Políticas Públicas sobre Biocombustibles". (Presentación PP). Asunción, Paraguay, Marzo 2009

[9] Facetti, Giovanna "Materias Primas Alternativas para la Producción de Biodiesel. Integración Productiva y Oportunidades de Negocios para Empresarios y Productores Agrícolas", 2007.

[10] Energías renovables en América Latina y el Caribe. IICA (2007) y CEPAL 2006

[11] ARZENO, Mariana y otros, GEOGRAFÍA ECONÓMICA DE LA ARGENTINA 5, Ed. Santillana, Buenos Aires, 2010.

Renewable energy production by heterogeneous photocatalysis using metallurgical wastes as catalyst

Producción de enegía renovable mediante fotocatálisis heterogénea usando residuos metalúrgicos como catalizador

Ariadna-Alicia Morales-Pérez
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
Ciudad de México, México

Rosalba García-Pérez, Cynthia-Grisell Tabla-Vázquez, Rafael Schouwenaars, Rosa-María Ramírez-Zamora*
Instituto de Ingeniería, Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad de México, México
RRamírezZ@iingen.unam.mx

***Abstract*— Generation of renewable hydrogen using acetic acid as electron donor, copper slag (CS) as photocatalyst and UV-Vis irradiation is presented in this study. The CS was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen fisisorption, and UV-Vis spectroscopy. Specific surface area (S_{BET}) was determined on basis of N_2 isotherms. A factorial 2^3 experimental design was carried out to identify factors controlling the hydrogen evolution. The experimental factors were: slag dose (0.1, 0.55 and 1 g/L), acetic acid concentration (1, 5.5 and 10 % vol) and reaction time (2, 5 and 8 h). Synthetic acetic acid solutions were used.**

An Analysis of Variance (ANOVA) was performed and it was found that slag dose, reaction time and an interaction between both factors showed a statistical significant influence (p-value < 0.05) on the hydrogen generation. The Pareto Graph with 95 % confidence interval showed that an increase in slag dose and reaction time produces a raise on the produced hydrogen amount. The best rate of the hydrogen production was 4.51 µmol / h g CS under 10% vol acetic acid, 0.1g/L of CS and 2 hours of reaction.

XRF results showed a high iron content (60.90% as Fe_2O_3) and Si (25.78% as SiO_2) reported as oxides and a wide quantity of elements in less proportion. The main trace elements present were: zinc, copper and manganese which can have contribution to photocatalytic activity.

Keywords*— *Photocatalysis. Hydrogen production. Water splitting. Copper slag

I. INTRODUCTION

At present, 60% of energetic demand is concentrated in Asia and is projected that will continue to increase 37% in 2040. According to data of the Energy Information Administration (EIA), in 2014 the world consumption of energy was 541,172 Quad BTUs and in consequence 32,703.48 MMTons CO_2 were released [1]. The dioxide carbon emissions are a worldwide environmental concern, since it is rated as one of the most important greenhouse gases responsible of climate change and other ecological problems [2]. Due to this, the governments are looking for an alternative to fossil fuels capable to supply energy with a minimal greenhouse gases production.

An ideal option regarded is hydrogen because its combustion in presence of pure oxygen produces only water and heat, besides it has large energy content per unit of mass. The heating energy related to gas reaction is in the range of 119.9-141.9 MJ/kg, while the heating values to methane and gasoline are 50.0-55.5 MJ/kg and 44.5-47.5 MJ/kg respectively [3].

Renewable and conventional energy processes are available for the production of hydrogen. Renewables or natural processes include biomass, eolic and solar energies, on the other hand, conventional or non-renewable processes use fossil fuels such as oil, natural gas and coal [4]. Unfortunately, renewable energy only contributes with approximately 5% of the commercial hydrogen production via water electrolysis, while 95% hydrogen is derived from fossil fuels [5]. The main reason is that fossil fuel processes are more economically viable, specifically they have costs in the range of 1.34–2.27 $/kg [3].

Currently, main renewable energy technologies are hydropower, eolic energy, solar energy, biofuels and geothermal energy, although also there are emerging renewables technologies such as concentrated solar photovoltaics, enhanced geothermal energy, cellulosic ethanol, artificial photosynthesis (AP) and others [6]. In artificial photosynthesis water splitting process has acquired particular attention due to low CO_2 emissions [7]. The process is regarded as half reaction (1-3) on irradiated semiconductors for hydrogen evolution while a sacrificial reagent is oxidized

instead of water [8]. Electron (e-) and vacancy (h+) pair photogenerated are responsible of redox reactions involved.

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (1)$$

$$2OH^- + 2h^+ \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2 + H_2O \quad (2)$$

$$H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2} O_2 + H_2 \quad (3)$$

Water splitting seems to be a promising process to green hydrogen production, nevertheless, low conversion efficiencies and high investment costs are limitants to compete with conventional methods. For this reason one of the great challenges of water splitting is keep production costs roughly the same as that of untaxed gasoline [9].

Improving the conversion efficiencies involves growth in the number of hydrogen molecules produced with regard to total photons absorbed at a given wavelength [10-11]. To achieve the task several studies has been focused in improving the quantum yield for hydrogen evolution employing chemical species or "sacrificial reagents (hole scavengers)", which are capable to decrease the undesirable reactions of charge recombination and reversibility [12]. Some (hole scavengers) sacrificial reagents tested have been aromatic compounds [13], dyes [14], cyanides [15], alcohols [16], among other organic molecules [17-24].

Acetic Acid have been used as hole scavenger or sacrificial reagent as well. This carboxylic acid has been analyzed in studies on the development of a process to couple fermentation and photocatalytic H_2 production from biomass [25] and photocatalytic production of short chain hydrocarbons and hydrogen [26-27]. Although the hydrogen evolution from acetic acid is less than other organic molecules reported, this acid have a growing interest because it can be found in wastewater of petrochemical, textile, pulp and paper and food industries. (e.g. Puangpetch et. al. studied the effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers on the hydrogen production efficiency from the photocatalytic water splitting. They reported around of 500 µmol / h g of hydrogen using acetic acid as hole scavenger [28].

On the other hand, also the photocatalyst plays an important role on the quantum yield of the hydrogen evolution. In this sense, recently several photocatalysts have been evaluated, e.g. Pt/SiC [29], TiO_2/GQDs [30], CuS $ZnS_{1-x}O_x$/g-C_3N_4 [31], $Co_{0.5}Cd_{0.5}S$/g-C_3N_4 [32], CoP/g-C_3N_4 [33], TiO_2-$Ni(OH)_2$/CNT/CdS [34], Ni/TiO_2 [35], Cu/CQDs [36], 3DOM-$SrTiO_3$ loaded Pt [37], among others well studied as TiO_2: Cr [38], Pt-ionized TiO_2[39], Co-TiO_2[40Θ], NiO/TiO_2 [41], TiO_2-ZnO[42], Pt/TiO_2 or Au/TiO_2 [43].

Chen *et al*. [9] determined that the efficiency of an overall water-splitting system, based on visible-light-driven photocatalysts, was relatively low, with the maximum quantum efficiency of ca. 5.9% over Rh_2-yCr_yO_3/GaN-ZnO in the range of 420-440 nm. To improve the low conversion efficiencies of the hydrogen production process, the semiconductor or photocatalyst should have 1.23 eV< E_g <3.26 for using solar energy to activate it [44], in other words, the material should absorb photons with energies related on UV and visible (400 nm-1010 nm) wavelengths.

It has been reported that Copper slags (CS) possess an energy gap of approximately 2.20 eV and contains several semiconductors such as iron oxides [45], both characteristics have allowed to use it for road and concrete constructions [46], in the manufacture of addition-containing cements or in researches to degradation of pollutants in water [45, 47-48].

Although several researches in the decontamination area have tested CS as catalyst no one has explored its properties as a novel semiconductor photocatalyst for water splitting. The research of modified slags for such application has been limited to magnesium [49] and steel [50] industries.

Using copper slag as photocatalyst for the production of hydrogen would have benefit of obtaining a photoactive material in sunlight capable of reducing the costs associated to synthesis processes of the photocatalytic material and thus, promoting the competitiveness of hydrogen production by heterogeneous photocatalysis.

Indeed it is possible to use a by-product generated in significant quantities in several countries during pyrometallurgical production of copper. At least 2.2 ton of CS are generated when producing 1 ton of refined copper [51-52] causing environmental and disposal problems.

In this work, copper slags were evaluated as photocatalyst for hydrogen production by heterogeneous photocatalysis using a reaction system with acetic acid as hole scavenger, simulated irradiation light and copper slags from an important Mexican metallurgical enterprise.

II. MATERIALS AND METHODS

A. *Materials*

CS was obtained from a Mexican copper company and was used as photocatalyst in this work. In order to condition the sample, CS was mechanically ground by ball milling and sieved to grain size smaller than 37 µm. Subsequently, CS was washed with distilled water and centrifuged to 500 rpm during 15 minutes, this procedure was repeated at least three times, and finally it was dried at room temperature. Distilled-deionized ultrapure water produced by a Milli-Q system (Millipore Co.) and acetic acid glacial (Sigma Aldrich, 99.85%) were used for preparing all solutions.

B. *Physicochemical and optical characterization of slag*

The content of major chemical constituents was measured by X-ray fluorescence (XRF) on a Siemens SRS 3000 fluorescent spectrometer. The textural properties were determined through the Brunauer, Emmett and Teller (BET) equation (physical N_2 adsorption-desorption isotherm) using a Bel-Sorp mini II surface area and pore analyzers (Bel Japan Inc). The slag morphology was analyzed by SEM (Scanning Electron Microscopy) using a LABE detector (Low-Angle Backs scattered Electron Detector) with a JEOL JSM7600F and the iron content on the slag particle surface was determined

by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis. The band gap value was determined by the Tauc-plot method considering direct interactions using the UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) data obtained with a Cary 500 UV/Vis/NIR spectrophotometer (Varian Inc.) in a range from 200 to 2500 nm. Due to slag is a mixture of different compounds (mainly of iron), direct transitions (n=1/2) were considered for determining the bandgap (Eg) value using the Tauc-plot method. The crystalline phases present in the slag were identified by XRD analyses measured in a Bruker D8 Advance powder diffractometer equipped with a CuKα radiation source with Bragg-Brentano geometry in an interval 10-70° 2θ with a step of 0.017°.

C. *Photocatalytic tests*

Photocatalytic tests were carried out in a cylindrical Pyrex reactor (Parr, type 5100, V=600 cm^3) equipped with three low-pressure mercury vapor lamps (UVP90-0012-01, λ max= 254 nm) located at 270°, 170° and 50° and three white lamps from ARGOS company (8W, 127 V, 60 Hz, 6500 K) situated at 320°, 220° y 90° for external irradiation, gas and liquid sampling ports, pressure and temperature monitoring devices, and a turbine stirrer. A factorial 2^3 experimental design was carried out to evaluate the following factors: slag dose, acetic acid concentration and reaction time. Table 1 shows the coded and natural values for each evaluated factor used in the photocatalytic tests, the low (-1), center (0) and high (1) levels were selected in according with values reported in literature, each value was equidistant. Random error was evaluated by replicating three times the central point. At the beginning of the experiment 400 cm^3 of synthetic acetic acid solution and CS were introduced into the reactor. Nitrogen flow was bubbled for 30 minutes through the reactor with stirring to remove the oxygen present in the system. Afterwards, the lamps were turned on to start the photocatalytic reaction. The produced hydrogen was measured by Gas Chromatography (GC-System 2014, Shimadzu) equipped with two columns (MS-5A and HAYESEPT) and a thermal conductivity detector (TCD) using N_2 as carrier gas. Mineralization of acetic acid was measured as Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) removal (TOC-L, Shimadzu). Iron leached from the copper slag to the acetic acid solution was determined using a Merck colorimetric kit (Spectroquant #1.14761.0001) for producing an iron complex quantified in a Spectroquant Nova 60 spectrophotometer.

Tabla 1. Coded and natural values of variables evaluated in the photocatalytic tests

Factor/Variable	Level[a]		
	-1	***0***	***1***
Slag dose (g/L)	0.1	0.55	1
Acetic acid concentration (% vol)	1	5.5	10
Reaction time (h)	2	5	8

[a] 1: High level, 0: center level, -1: low level

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. *Physicochemical and optical characterization of slag*

Table 2 shows the main constituents identified by X-ray fluorescence (XRF) in the CS. A high content of Fe (60.90% as Fe_2O_3) and Si (25.78% as SiO_2) were reported as oxides and a wide quantity of elements in less proportion. The main trace elements present were: zinc, copper and manganese which can contribute to the photocatalytic activity of CS.

Tabla 2. XRF chemical analysis of CS slag

Compound and element	COB
Fe_2O_3 (% wt)	60.90
SiO_2 (%wt)	25.78
Al_2O_3 (%wt)	4.19
Zn (%wt)	1.6
Cu (%wt)	1.5
K_2O (%wt)	1.14
CaO (% wt)	0.46
TiO_2 (%wt)	0.31
MgO (%wt)	0.27
Na_2O (%wt)	0.25
P_2O_5 (%wt)	0.07
MnO (%wt)	0.05

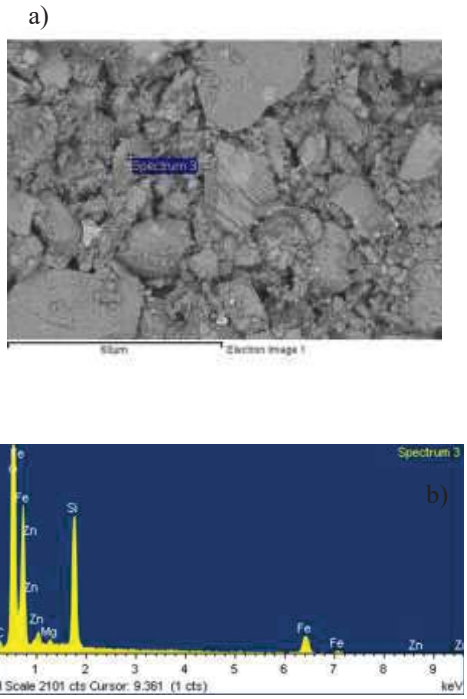


Fig. 1. a) Micrograph of copper slag particles captured at a magnification of 1000X recorded with a LABE detector (Low-Angle Backscattered Electrons) by SEM and b) EDS pattern of copper slag particle..

Figure 1 shows the scanning electron microscopy (SEM) images of CS. The CS particles show channeled parallel lines (Figure 1a) and particles of different sizes were produced by grinding. The flat areas no affected by milling were observed (Figure 1b). Furthermore, particles of different sizes were produced by grinding. The iron content on the slag particle surface was 38.94 ± 14.10 % wt (n=21 points) estimated by EDS also Zn and Mg were observed in EDS patterns (Figure 1b) in according with XRF results.

According to Othani [53] is unclear yet for photocatalytic process what structural parameters control photocatalytic activity thus, there is no real reason to use nanostructured materials rather than non-structured ones.

The band gap energy value of CS, determined using the Tauc plot (Figure 2b), was 2.2 eV, and it means that copper slag can absorb visible light ($\lambda \leq 477$ nm), thus it enables CS to be used for photocatalytic solar applications, which is an important advantage.

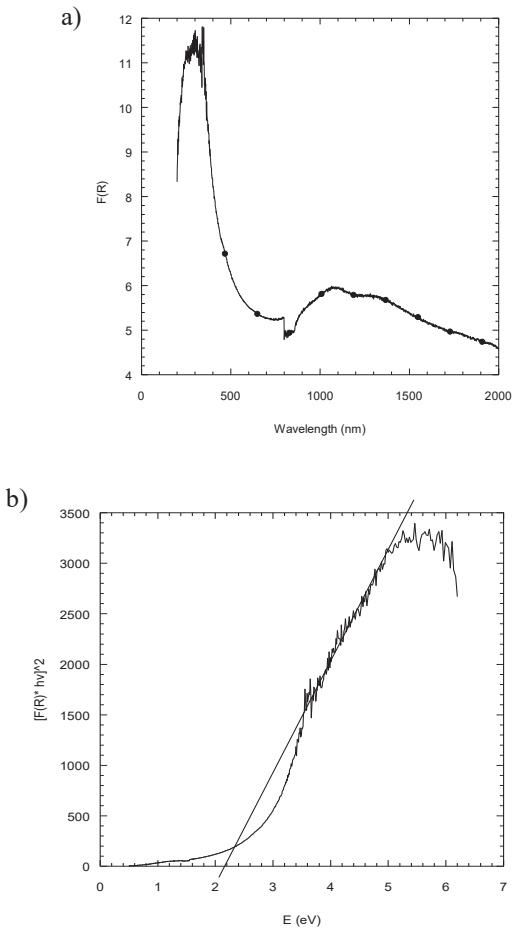


Fig. 2. a) Diffuse reflectance UV-vis spectra of the CS and b) Tauc plot of light absorption revealing the bandgap.

The specific surface area S_{BET} of CS was 0.805 ± 0.046 m^2/g. Figure 3 shows the nitrogen adsorption isotherm of CS. Although the area was low, according to Kudo and Miseki [54] high crystallinity is required rather than high surface area for photocatalytic water splitting since recombination of h^+ and e^- pairs is a problem for uphill reactions.

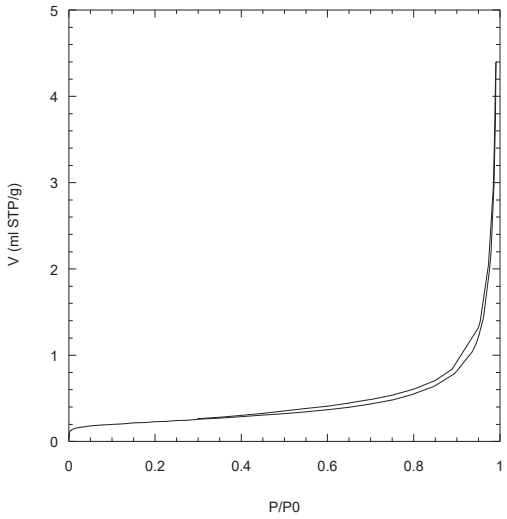


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherm of CS.

Fayalite, (Fe_2SiO_4, PDF-0034-0178, Magnesioferrite disordered, ($MgFe_2O_4$, PDF 00-036-0398) and Copper Iron Oxide (($Cu_{0.705}Fe_{1.295}$)O_4, PDF 01-075-1517) were identified by X-Ray Diffraction using database ICDD PDF-2 2009. The semi-quantitative analysis shows that 84.7% corresponds to Fayalite. Although fayalite is present in highest proportion, there are no reports about its photocatalytic activity. In contrast, ferrites are reported to have activity for water splitting [25].

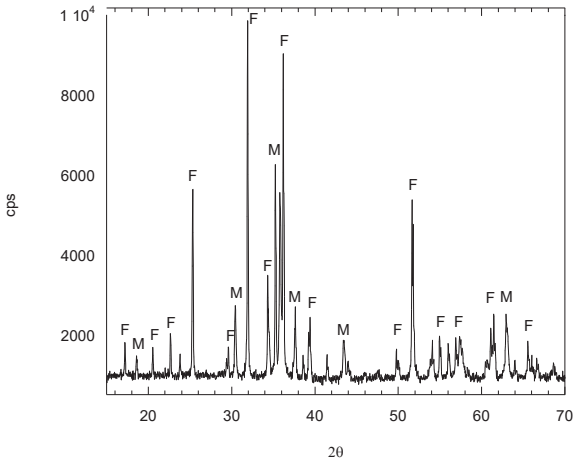


Fig. 4. XRD pattern of CS. F=Fayalite (Fe_2SiO_4), M=Magnesioferrite ($MgFe_2O_4$).

B. *Photocatalytic tests*

Table 3 shows results of the hydrogen content evolution and percentage of total organic carbon removal for each performed test. The best conditions for the largest hydrogen generation from acetic acid and copper slag (CS) were: Acetic Acid 10% volume, CS dosage: 0.1 g/L and 2 h of reaction time producing 4.51 µmol of hydrogen / g CS h.

Table 3. Hydrogen production and % TOC removal of the performed tests

Test	Acetic acid concentration %Vol.	Slag dose (g/L)	Reaction time (h)	H_2 production (µmoles/h g)	TOC Removal (%)
1	1	1	8	0.66	3.32
2	10	0.1	2	4.51	8.21
3	10	1	2	0.70	0.10
4	1	0.1	8	1.86	9.17
5	1	0.1	2	2.41	12.22
6	10	0.1	8	3.75	5.05
7	5.5	0.55	5	1.20	3.10
8	10	1	8	0.68	1.44
9	1	1	2	0.55	7.46
10	5.5	0.55	5	0.95	5.02
11	5.5	0.55	5	1.19	5.66

An Analysis of Variance (ANOVA) was carried out to the experimental results using the STATGRAPHICS Centurion XVI© software. It was found that slag dose, reaction time and an interaction between them showed a statistical positive significant influence (p-value < 0.05) on the hydrogen generation. Therefore, it can be modelled in terms of these factors with a correlation factor r^2=0.9272. Whereas slag dose, acetic acid concentration and one interaction acetic acid and time were significant factors for the %TOC removal with a correlation of r^2=0.9684. Finally, the concentration of iron released by CS to water in all reactions was at most 5mg/L.

IV. CONCLUSIONS

The results showed that photocatalytic decomposition of acetic acid under UV-Vis irradiation using copper slag (CS) as photocatalyst could be a promising method of producing hydrogen. However since the yield of hydrogen was low, further research is necessary in order to improve the process efficiency.

ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thank Dra. Aída Gutiérrez Alejandre (UNICAT, Facultad de Química), M. C. Leticia García Montes de Oca (Instituto de Ingeniería) and Dr. Omar Novelo Peralta (IIM) from the Universidad Nacional Autónoma de México for UV-Vis, SEM analysis respectively and Luis Flores for experimental help. Rosalba García expresses their gratitude to the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT) for the scholarship received. Authors are also grateful to DGAPA (PAPIIT IV100616) to the Instituto de Ingeniería for the financial support given to this research.

REFERENCIAS

[1] Energy Information Administration (EIA), International Energy Statistics, Available online: http://www.eia.gov/beta/international/data/browser/ (December 15th, 2016).

[2] NASA, Global Climate Change. Vital Signs of the Planet, Available online: http://climate.nasa.gov/ (December 15th, 2016).

[3] N. Pavlos, P. Andreas, A comparative overview of hydrogen production processes, Renew Sust Energ Rev, vol. 67, pp. 597–611, January 2017.

[4] W. Won, H. Kwon, H. Jee-Hoon, J. Kim. Design and operation of renewable energy sources based hydrogen supply system: Technology integration and optimization, Renew Energ, vol. 103, pp. 226-238, April 2017.

[5] N. Meng, L. Michael K.H, L. Dennis, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production, Renew Sust Energ Rev, vol. 11, pp.401-425, April 2007.

[6] A. Hussain, S. M. Arif, and M. Aslam, Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art, Renew Sust Energ Rev, vol. 71, pp. 12–28, May 2017.

[7] I. Dincer, C. Acar, Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 40, pp. 11094-11111, September 2015.

[8] C. Gerardo, Towards the hydrogen production by photocatalysis, Appl. Catal., A, vol. 518, pp. 48-59, May 2016.

[9] P. Blaise, B. Jesse, S. Linsey, F. Arnold, C. Zhebo, D. Tood, J. Brian, B. Kevin, B. George, S. Ardo, W. Heli, M. Eric, J. F. Thomas, Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry, Energy Environ Sci, vol. 6, pp. 1983–2002, July 2013.

[10] S. Nick, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A, vol. 104, pp. 1-12, April 1997.

[11] T. Puangpetch , T. Sreethawong, S. Yoshikawa, S. Chavadej, Hydrogen production from photocatalytic water splitting over mesoporous-assembled $SrTiO_3$ nanocrystal-based photocatalysts, J. Mol. Catal. A: Chem, vol. 312, pp. 97–106, October 2009.

[12] K. Nakata, A. Fujishima, TiO_2 photocatalysis: Design and applications. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev, vol. 13, pp.169-189, September 2012.

[13] J. Kim, M-S Damián, W. Choi, Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO_2 photocatalyst modified with dual surface components, Energy Environ Sci, vol. 5, pp. 7647-7656, March 2012.

[14] A. J Simamora, T. L Hsiung, F. C Chang, T. C Yang, C. Y Liao, W. Paul, Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO_2, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 13855-13858, September 2012.

[15] L. Sang, L. Sangwha, L. Ho-In, Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN^- as hole scavenger, Appl. Catal, A, vol. 207, pp. 173-181, February 2001.

[16] J-Q. Li, D-F. Wang, Z-Y. Guo, Z-F Zhu, Preparation, characterization and visible-light driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO_2 microspheres photocatalysts, Appl. Surf. Sci., vol. 263, pp. 382-388, December 2012.

[17] St. J Michael, Furgala Alan, S. Anthony, Hydrogen generation by photocatalytic oxidation of glucose by platinized n-TiO_2 powder, J Phys Chem, vol. 87, pp. 801–805, March 1983.

[18] J.J Zou, C. Chen, C.J Liu, Y.P Zhang, Y. Han, L. Cui, Pt nanoparticles on TiO_2 with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst, Mater Lett, vol. 59, pp. 3437–3440, November 2005.

[19] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G.Lu, S. Li, Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO_2,Chemosphere, vol. 63, pp. 1312–1318, May 2006.

[20] P. Alexia, I. K. Dimitris, X. E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, Catal. Today, vol. 124, pp. 94–102, June 2007.

[21] K. Dimitris, M. D. Vasileia, P. Alexia, X. E. Verykios, Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions, Catal Lett, vol. 122, pp. 26–32, April 2008.

[22] N. Kazumoto, K Takaaki, M. Naoya, T. Toshiki, O Teruhisa, Photocatalytic hydrogen or oxygen evolution from water over S- or N-doped TiO_2 under visible light, Int J Photoenergy, vol. 208, pp. 1–7, May 2007.

[23] D. Vasileia, K. Dimitris, Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions, Catal Today, vol. 144, pp. 75–80, June 2009.

[24] L. Mariana, R.S Francine, F. Adriano, b. daniel, M. Guilherme, M. Diogo, D. Jairton, T. Sérgio, Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO_2 nanotubes loaded with ultrasmall Pt nanoparticles, Int. J. Hydrogen Energ, vol. 38, pp. 14440–14450, November 2013.

[25] X-J Zheng, L-F Wei, Z-H Zhang, Q-J Jiang, Y-J Wei, B.Xie, M-B Wei, Research on photocatalytic H_2 production from acetic acid solution by Pt/TiO_2 nanoparticles under UV irradiation, Int. J. Hydrogen Energ, vol. 34, pp. 9033-9041, November 2009.

[26] M. Sylwia, H. Aleksandra, M. Anthony, Photocatalytic acetic acid decomposition leading to production of hydrocarbons and hydrogen on Fe-modified TiO_2. Catal Today, vol. 161, pp. 189-195, March 2011.

[27] H. Alessandra, M. Antoni, G. Barbara, M. Sylwia, Cu-modified TiO_2 photocatalysts for decomposition of acetic acid with simultaneous formation of C_1-C_3 hydrocarbons and hydrogen, Appl. Catal., B, vol. 140-141, pp.108-114, August-September 2013.

[28] T. Puangpetch, S. Chavadej, T. Sreethawong, Hydrogen production over Au-loaded mesoporous-assembled $SrTiO_3$ nanocrystal photocatalyst: Effects of molecular structure and chemical properties of hole scavengers, Energy Convers. Manage, vol. 52, pp. 2256–2261, May 2011.

[29] Y. Zhang, Y. Hu, H. Zheng, L. Zhong, K. Liu, H. Cao, W. Li, H. Yan, Silicon carbide recovered from photovoltaic industry waste as photocatalysts for hydrogen production, J. Hazard. Mater., vol. 239, pp. 22-29, May 2017.

[30] S. Min, J. Hou, Y. Lei, X. Ma, G. Lu, Facile one-step hydrothermal synthesis toward strongly coupled TiO_2/graphene quantum dots photocatalysts for efficient hydrogen evolution, Appl. Surf. Sci., vol. 396, pp. 1375-1382, February 2017.

[31] C-J Chang, H-T Weng, C-C Chang, CuSsingle bond$ZnS_{1-x}O_x$/g-C_3N_4 heterostructured photocatalysts for efficient photocatalytic hydrogen production, Int. J. Hydrogen Energy, pp. 1-10, January 2017.

[32] X. Fang, J. Song, H. Shi, S. Kang, Y. Li, G. Sun, L. Ciu, Enhanced efficiency and stability of $Co_{0.5}Cd_{0.5}S$/g-C_3N_4 composite photo-catalysts for hydrogen evolution from water under visible light irradiation, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, pp. 5741-5748, March 2017.

[33] S-S Yi, J-M, Yan, B-R Wulan, S-J Li, K-H Liu, Q. Jian, Noble-metal-free cobalt phosphide modified carbon nitride: An efficient photocatalyst for hydrogen generation, Appl. Catal., B, vol. 200, pp. 477-483, January 2017.

[34] J. Wang, Z. Wang, Z. Zhu, Synergetic effect of $Ni(OH)_2$ cocatalyst and CNT for high hydrogen generation on CdS quantum dot sensitized TiO_2 photocatalyst, Appl. Catal., B, vol. 204, pp. 577-583, May 2017.

[35] A. Utsunomiya, A. Okemoto, Y. Nishino, K. Kitagawa, H. Kobayashi, Keita Taniyaa, Yuichi Ichihashi, Mechanistic study of reaction mechanism on ammonia photodecomposition over Ni/TiO_2 photocatalysts, Appl. Catal., B, vol. 206, pp. 378-383, June 2017.

[36] P. Zhang, T. Song, T. Wang, H. Zeng, In-situ synthesis of Cu nanoparticles hybridized with carbon quantum dots as a broad spectrum photocatalyst for improvement of photocatalytic H_2 evolution, Appl. Catal., B, vol. 206, pp. 328-335, June 2017.

[37] K. Yu, C. Zhang, Y. Chang, Y. Feng, Z. Yang, T. Yang, L-L Lou, S. Liu, Novel three-dimensionally ordered macroporous $SrTiO_3$ photocatalysts with remarkably enhanced hydrogen production performance, Appl. Catal., B, vol. 200, pp. 514-520, January 2017.

[38] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello, Hydrogen production by photocatalytic water-splitting usin Cr- or Fe-doped TiO_2 composite thin films photocatalyst, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34, pp. 5337-5346, July 2009.

[39] M. Khan, M.S. Akhtar, S. I. Woo, O-B Yang, Enhanced photoresponse under visible light in Pt ionized TiO_2 nanotube for the photocatalytic splitting of water, Catal. Commun, vol.10, pp. 1-5, October 2008.

[40] G. Sadanandam, K. Lalitha, V.D. Kumari, M. Shankar, M. Subrahmanyam, Cobalt doped TiO_2: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 38, pp. 9655-9664, August 2013.

[41] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO_2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol–gel process with surfactant template, Int. J. Hydrogen Energy, vol.30, pp. 1053-1062, August 2005.

[42] S. Al-Mayman, M. S. Al-Johani, M. Mohamed, Y. Al-Zeghayer, S. Ramay, A. Al-Awadi, M.Solim, TiO_2 single bond ZnO photocatalysts synthesized by sol–gel auto-ignition technique for hydrogen production. Int. J. Hydrogen Energy, vol. 42, pp. 5016-5025, 2017.

[43] L. Tenllado, H. Carrillo, V. Montes, A. Marinas, F.J Urbano, J. M Marinas, L. Ilieva, T. Tabakova, F. Reid, A comparative study of hydrogen photocatalytic production from glycerol and propan-2-ol on M/TiO_2 systems (M=Au, Pt, Pd), Catal Today, vol. 280, pp. 58-64, February 2017.

[44] C. Xiaobo, S. Shaohua, Guo L, M. Samuel, Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. Chem. Rev, vol. 110, pp. 6503-6570, November 2010.

[45] S. Arzate, A. Morales, M. Solis, R. Ramírez, Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for thedegradation of an emerging pollutant: Diclofenac. Catal Today, vol. 266, pp. 126-135, May 2016.

[46] K. Murari, R. Siddique, K.K. Jain, Use of waste copper slag, a sustainable material, J. Mater. Cycles Waste Manage, vol. 17 pp. 13-26, January 2015.

[47] S. Caijun, M. Christian, B. Ali, Utilization of copper slag in cement and concrete. Resour Conserv Recy, vol. 52, pp. 1115-1120, August 2008.

[48] B. Kıyak, A. Özer, H. Altundoğan, M. Erdem, F. Tümen, Cr(VI) reduction in aqueous solutions by using copper smelter slag, Waste Manage, vol. 19, pp. 333-338, August 1999.

[49] Y. Zhang, L. Kang, H. Si, J. Fang, Alkali-activated Magnesium Slag-based Nanocomposite for Photocatalytic Production of Hydrogen, Integr Ferroelectr, vol. 154, pp. 120-127, May 2014.

[50] V. Shatokh, I. Sokur, L. Kamkina, Study on Water Splitting Potential of Some Metallurgical Wastes for Production of Hydrogen, Journal of Sustainable Metallurgy, vol. 2, pp. 116-122, June 2016.

[51] B. Gorai, R. K. Jana, Characteristics and utilisation of copper slag- a review, Resour. Conserv. Recy, vol. 39, pp. 299-313, November 2003.

[52] M. Sánchez, M. Sudbury, Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management, J. Min. Metall. Sect. B-Metall, vol. 49, pp. 161-168, March 2013.

[53] B. Othani, Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Reviews, vol. 11, pp. 157-178, 2010.

[54] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chem. Soc. Rev. vol. 38, pp. 253-278, 2009.

Algoritmo para la ubicación óptima de compensación reactiva en redes de distribución

F. Toledo T., J.F. Gutiérrez C.

***Abstract*- En las Redes de Distribución de Energía Eléctrica (*RDs*) se utilizan modelos simplificados para los enlaces (principalmente líneas y transformadores). Estos modelos involucran impedancias en serie cuyas componentes: resistencia y reactancia inductiva producen pérdidas y requerimientos reactivos. Esta demanda de reactivo provoca, entre otros aspectos: bajo factor de potencia, aumento de la corriente en la red de distribución y caídas de tensión. Una manera eficiente de corregir este tipo de problemas, consiste en el suministro de potencia reactiva en forma local.**

En este trabajo se presenta el desarrollo un paquete computacional desarrollado en VisualFortran para ubicar eficientemente bancos de capacitores en *RDs*. El proyecto calcula las matrices de admitancia e impedancia nodal de la red (Ybus y Zbus) utilizando los métodos de inspección y de Brown respectivamente; posteriormente calcula los flujos de potencia utilizando el método de Gauss-Seidel, determinando los voltajes nodales y todos los parámetros asociados a este estudio clásico: flujos de potencia, pérdidas y balance reactivo, por elemento y totales de la red, y parámetros del nodo seleccionado como compensador.

Una vez calculadas las condiciones operativas de la red, el algoritmo procede a determinar el cumplimiento de los márgenes de regulación especificados de manera individual para cada nodo, procediendo a la inyección reactiva en los nodos con bajo voltaje. Ésta inyección utiliza criterios de impedancia de transferencia y equivalente de Thevenin en base a los parámetros calculados de la matriz Zbus.

El programa, sin límite en cuanto a características topológicas y dimensiones de la red (número de nodos y número de elementos), fue aplicado al sistema prueba IEEE de cinco nodos, obteniendo resultados satisfactorios en cuanto al mejoramiento de la regulación de voltaje, disminución de pérdidas y mejoramiento del uso eficiente de energía eléctrica.

***Index Terms*—Compensación reactiva, regulación de voltaje, flujos de potencia, redes de distribución, factores de sensibilidad.**

I. FACTORES DE SENSIBILIDAD PARA EL MEJORAMIENTO DE LOS NIVELES DE VOLTAJE

La matriz de impedancias nodales Z_{BUS} puede ser utilizada para la obtención de coeficientes de sensibilidad para el mejoramiento de los niveles de voltaje en *RDs*. Los modelos comúnmente empleados en los elementos que conforman las redes de distribución (*RDs*), normalmente consisten en un modelo clásico de línea corta que contiene, en modelo de parámetros concentrados, sólo resistencia y reactancia inductiva concentrados en la denominada impedancia serie. Esto se debe a que las líneas (alimentadores) en mediana tensión se caracterizan por tener un nivel de voltaje y longitud total reducidos, por lo que se puede despreciar, sin gran error, el efecto de la impedancia en derivación especialmente la reactancia capacitiva. Situación similar ocurre para transformadores en los que la impedancia en derivación (circuito abierto) es muy grande comparada con la impedancia de cortocircuito (nominal). Esta impedancia serie normalmente tiene una relación $X/R > 1$, salvo en los casos en los que las líneas (alimentadores) tengan un calibre AWG 4/0 ó menor [1], [3]; de tal manera que la impedancia equivalente de Thevenin de los nodos, se verá afectada por las condiciones descritas.

La matriz Z_{BUS} representa una herramienta extremadamente útil para el análisis de redes:

-La diagonal principal contiene las impedancias equivalentes de Thevenin de cada uno de los nodos de la red; este parámetro complejo, en su magnitud refleja que tan sensible es el nodo ante cambios en la inyección de corriente, si el nodo tiene una magnitud de impedancia comparativamente alta, tendrá una mayor afectación ante cambios en las condiciones de carga/generación locales. En lo que se refiere al ángulo (directamente relacionado con la relación *X/R*) refleja que tanto se verá afectada la magnitud de voltaje ante cambios de inyección reactiva: cuanto mayor sea la relación *X/R* del nodo, menor será el cambio debido a los cambios en inyección reactiva local.

-Los elementos fuera de la diagonal principal de la matriz Z_{BUS} representan *las impedancias de transferencia* entre pares de nodos de la red. De conformidad a la ecuación 1.

$$Z_{TRANSF}(i, j) = \frac{Vi}{\Delta Ij} \tag{1}$$

Donde:

$Z_{TRANSF}(i, j)$ Impedancia de transferencia entre los nodos *i* y *j*
ΔVi Cambio de voltaje en el nodo *i*
ΔIj Cambio de inyección de corriente en el nodo *j*

Considerando inyectar una corriente capacitiva en el nodo *j* (figura 2), las impedancias de Thevenin y de transferencia, permitirán calcular respectivamente, las variaciones de tensión en el nodo *j*, y en todos los nodos restantes de la red.

Si se analizan los componentes del *i-ésimo* renglón de la matriz Z_{BUS} (exceptuando el parámetro $Z_{BUS}(i, i)$, el número complejo de mayor magnitud corresponderá al nodo más sensible en cambios de tensión ante cambios de inyección de corriente en el nodo *i.*

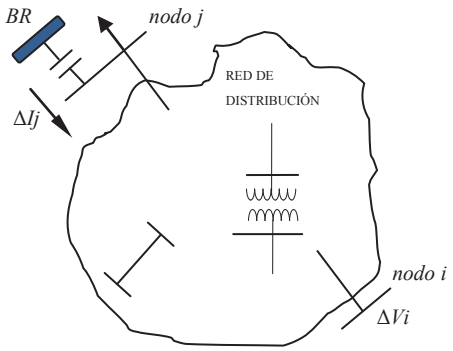


Fig. 2. Cambios de tensión por inyecciones de corriente.

II. Compensación Reactiva y Mejoramiento de la Regulación

Un problema característico de las *RDs* lo representa la regulación de voltaje: es necesario mantener los niveles de tensión dentro de los márgenes de regulación comprometidos, en especial en nodos de utilización. Dependiendo de las relaciones *X*/R, cada uno de los nodos tendrá un efecto de cambio de magnitud de tensión diferente: Si la relación *X/R* en el nodo *j* es mayor a uno, se tendrá un cambio menor en la magnitud de la tensión en ese nodo y los restantes; en caso contrario el cambio en la magnitud de tensión será más significativo.

La figura 3, muestra gráficamente la dependencia de la caída de voltaje en función de la relación *X/R* de la impedancia del alimentador (línea o transformador) sin efecto capacitivo. El valor de la caída de tensión en el enlace se calcula mediante la expresión fasorial (2):

$$\Delta V_A = I\,Z_A = I\,R + j\,I\,X_L \qquad (2)$$

Donde:

ΔV_A	Caída de voltaje en el enlace
I	Corriente en el alimentador
Z_A	Impedancia serie del alimentador
R, X_L	Resistencia y reactancia del alimentador

La tabla 1, muestra los correspondientes cálculos de los voltajes necesarios en el extremo emisor del enlace para mantener los nodos de utilización con regulación ideal, para un alimentador con valores típicos.

Tabla 1. Influencia de la relación X/R en caídas de voltaje

X/R	°Z	*Vp*	*Vp – Vq*
10.0	84.2894°	1.02998∠2.259°	0.04999∠54.29°
1.0	45.0000°	1.0484∠0.7072°	0.04999∠15.00°
0.5	26.5655°	1.0499∠-0.16348°	0.04999∠-3.43°

Consideraciones (pu):
- Alimentador con voltaje 1.0∠0.0° extremo receptor
- Potencia compleja de carga: 0.5∠30.0°
- Magnitud de la impedancia del enlace: 0.1

La figura 3 muestra el diagrama fasorial en por unidad, en donde se ejemplifican los casos calculados, variando las relaciones *X/R* en los casos: a) 10, b) 1.0 y c) 0.5

Como se observa, la magnitud de la caída de tensión calculada con la expresión (2) permanece constante, sin embargo, la tabla 1 resume los valores en magnitud y en ángulo de la tensión en el extremo de suministro, demostrando la influencia de la relación *X/R*.

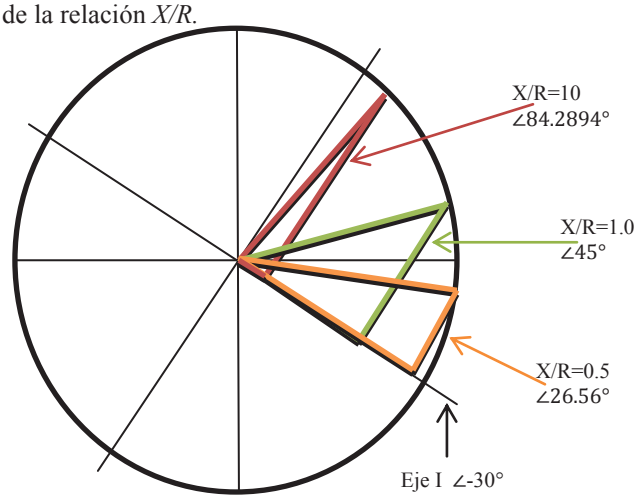


Fig. 3. Caídas de tensión en función de *X/R*.

III. Algoritmo Computacional

Se ha demostrado estadísticamente que la inyección de reactivos conlleva al mejoramiento de niveles de voltaje de la red. La ubicación eficiente de inyecciones reactivas provee adicionalmente beneficios como:

- Reducción de las corrientes en los enlaces.
- Mejoramiento de la eficiencia en enlaces y globalmente de la red.
- Aumento de la capacidad disponible del sistema.

El algoritmo propuesto parte de un modelo clásico de flujos de potencia por el método de Gauss-Seidel [2], obteniendo parámetros característicos como: voltajes, pérdidas y balance reactivo por elemento, potencia del nodo compensador, entre otros.
Es necesario determinar adicionalmente la matriz de impedancias nodales de la red Z_{BUS}. Cabe mencionar que esta matriz *no corresponde a la inversa de* Y_{BUS} utilizada en el modelo de solución de flujos de potencia; en virtud de que esta última no contiene elementos conectados a la Barra de Referencia (*BR*), de esta manera, para construir Z_{BUS} se emplea el algoritmo clásico de Homer E. Brown.

Una vez determinados los flujos de potencia se evalúan las tensiones para ver cuáles de ellas no satisfacen el criterio de regulación especificado clasificando y ordenando los nodos como de bajo voltaje. La figura 4 muestra el diagrama de flujo simplificado para el cálculo clásico de flujos de potencia y la figura 5, la aplicación del algoritmo de inyecciones reactivas

utilizando la clasificación de nodos con regulación no satisfactoria y los factores de sensibilidad obtenidos de la matriz $Z_{BUS.}$

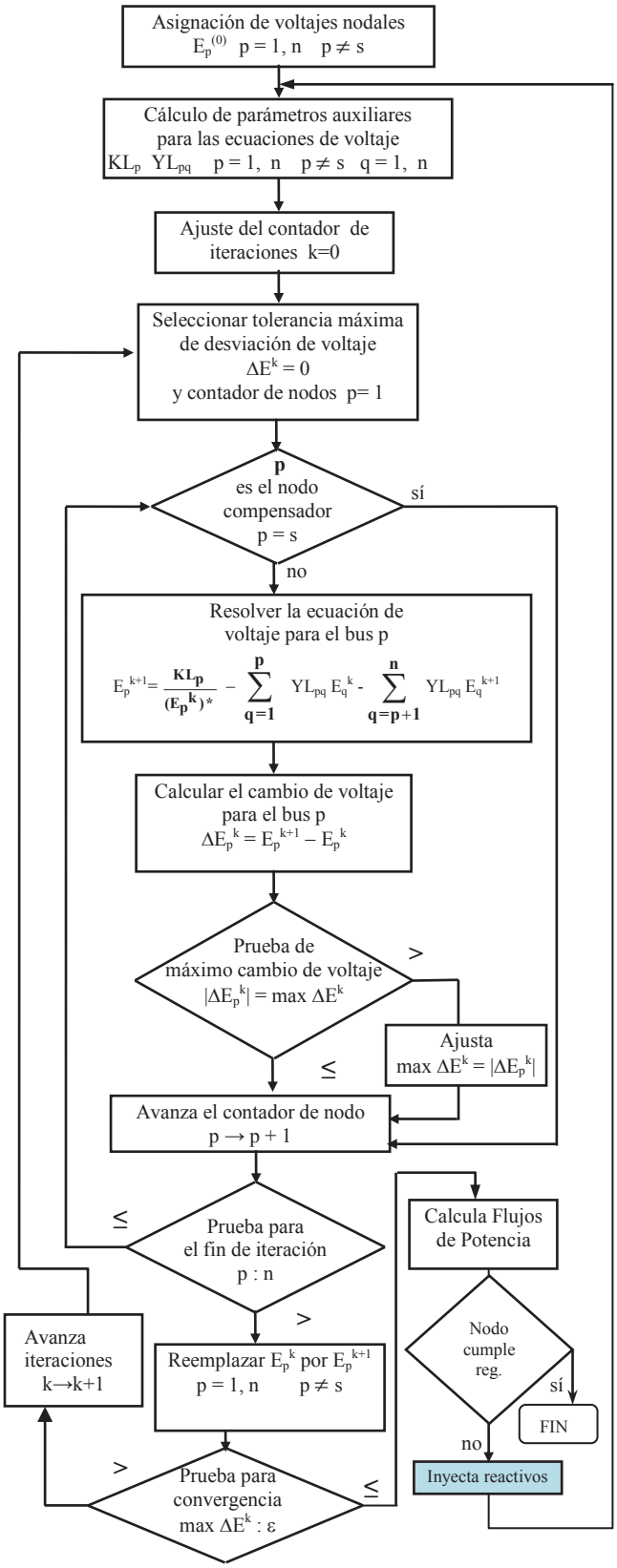


Fig. 4. Diagrama simplificado del método de compensación óptima.

Las funciones específicas de esta sección (remarcada en azul) son:

- Determinar cual ó cuales de los nodos de sistema tienen bajo voltaje, de conformidad a los márgenes de regulación especificados para cada nodo.
- Clasificar y ordenar de menor a mayor los nodos de bajo voltaje.
- Modificar la potencia neta del nodo de menor voltaje conectando un banco reactivo cuya capacidad es un dato modificable del algoritmo.
- Regresar al algoritmo de flujos de potencia en el punto donde se calculan los parámetros auxiliares KL_p y YL_{pq}.
- Recalcular los voltajes de la red inyectando primeramente reactivos en los nodos de menor voltaje, hasta lograr que todos los nodos estén dentro de sus márgenes de regulación establecidos.

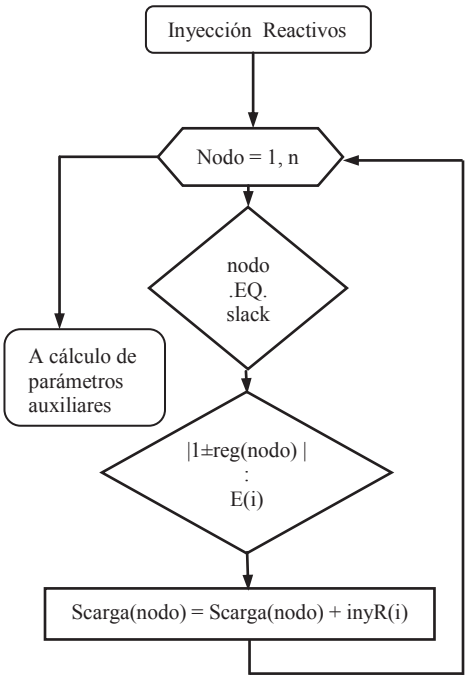


Fig. 5. Diagrama de flujo de la aplicación de compensación reactiva en nodos de bajo voltaje.

IV. PROYECTO COMPUTACIONAL

Se desarrolló en lenguaje *VisualFortran* el proyecto computacional *UEBCSDR (Ubicación Eficiente de Bancos de Capacitores en Sistemas de Distribución Radiales)* con el modelo de programación en objetos con asignación dinámica de memoria [4].

El paquete es capaz de resolver cualquier *RD* independientemente del número de nodos y elementos que contenga. Ha sido probado con sistemas prueba de *IEEE* con resultados satisfactorios, se presenta en la figura 6, el árbol de rutinas del proyecto.

UEBCSDR. Programa principal, administra las rutinas del proyecto.
Presentacion. Pantalla de presentación del proyecto.

Leer_Datos. Solicita nombres de archivos de datos y resultados, Abre las unidades lógicas adicionales I/O y lee desdes unidades asignadas los datos del programa.
Matriz_Ybus. Administra las rutinas para la formación de la matriz Y_{BUS} por inspección de la red.
CZBUS_BROWN. Aplica el algoritmo de Homer E. Brown para la formación de la matriz Z_{BUS} de la red.
Parametros. Calcula los parámetros KLp y YLpq.
Lectura. Lee datos de elementos de inyección de corriente para la formación de la matriz Z_{BUS}.
CZBUS. Aplica el algoritmo de Brown para la formación de la matriz Z_{BUS}.
KRON. Elimina el nodo ficticio generado por la agregación de un enlace.
Parametros. Calcula los parámetros KL_p y YL_{pq} de la red.
Voltajes. Calcula los voltajes nodales mediante el algoritmo de Gauss-Seidel.
Flujos. Calcula los flujos de potencia compleja en todos los elementos de la red.
Seleccion_nodo. Selecciona el nodo de menor voltaje de la red, en términos de la regulación especificada.
Inyeccion_Reactivos. Inyecta reactivos a los nodos seleccionados con respecto a la disponibilidad de reactivos individual, en pasos preestablecidos.

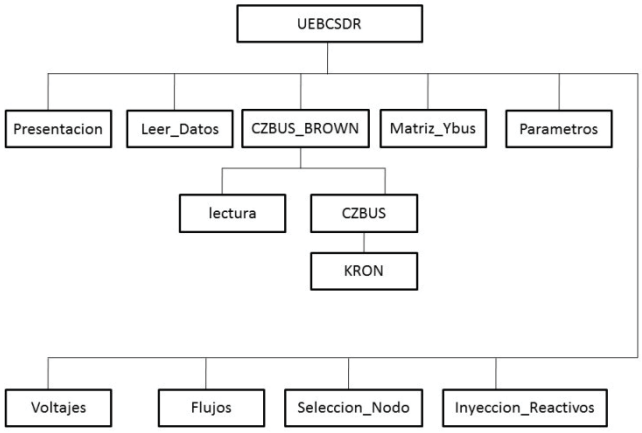


Fig. 6. Árbol de rutinas del proyecto computacional UEBCSDR.

V. Simulación Computacional

Se utilizó el sistema prueba *IEEE* de 5 nodos mostrado en la figura 7. En ésta, por aspectos de espacio, se muestran los resultados resumidos de las simulaciones. Los datos del sistema se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Datos de elementos (pu)

```
 NUMERO DE NODOS      = 5
 NUMERO DE ELEMENTOS = 7

    NODOS
ELE  P   Q    IMPEDANCIA SERIE            ADM. DERIVACION Y´PQ/2
  1  1   2   .20000E-01 +J .60000E-01   .00000E+00 +J .30000E-01
  2  1   3   .80000E-01 +J .24000E+00   .00000E+00 +J .25000E-01
  3  2   3   .60000E-01 +J .18000E+00   .00000E+00 +J .20000E-01
  4  2   4   .60000E-01 +J .18000E+00   .00000E+00 +J .20000E-01
  5  2   5   .40000E-01 +J .12000E+00   .00000E+00 +J .15000E-01
  6  3   4   .10000E-01 +J .30000E-01   .00000E+00 +J .10000E-01
  7  4   5   .80000E-01 +J .24000E+00   .00000E+00 +J .25000E-01

 CONDICIONES DE LA SIMULACION:
 POTENCIA BASE                  100.00 MVA
 NUMERO MAXIMO DE ITERACIONES  1500
 TOLERANCIA MAXIMA PERMITIDA   .100000E-08
 FACTOR DE ACELERACION         1.40
```

Tabla 2. Datos de los nodos

```
 (1)Slack  (2)Carga-Generacion  (3)Voltaje Controlado
                                P  O  T  E  N  C  I  A
NODO TIPO   VOLTAJE          GENERACION          CARGA
  1    1  1.000 +J .000    .000 +J .000    .000 +J .000
  2    2  1.000 +J .000    .400 +J .300    .200 +J .100
  3    2  1.000 +J .000    .000 +J .000    .450 +J .150
  4    2  1.000 +J .000    .000 +J .000    .400 +J .050
  5    2  1.000 +J .000    .000 +J .000    .600 +J .100
```

```
MATRIZ YBUS DEL SISTEMA

( 1, 1) =  6.2500 + j  -18.695 = 19.71206 ∠ -71.51449°
( 1, 2) = -5.0000 + j   15.000 = 15.81138 ∠ 108.43495°
( 1, 3) = -1.2500 + j    3.750 =  3.95284 ∠ 108.43495°
( 2, 2) = 10.8333 + j  -32.415 = 34.17737 ∠ -71.52004°
( 2, 3) =  -1.666 + j    5.000 =  5.27025 ∠ 108.42807°
( 2, 4) =  -1.666 + j    5.000 =  5.27025 ∠ 108.42807°
( 2, 5) =  -2.500 + j    7.500 =  7.90569 ∠ 108.43495°
( 3, 3) =  12.916 + j  -38.695 = 40.79370 ∠ -71.54151°
( 3, 4) = -10.000 + j   30.000 = 31.62277 ∠ 108.43495°
( 4, 4) =  12.916 + j  -38.695 = 40.79370 ∠ -71.54151°
( 4, 5) =  -1.250 + j    3.750 =  3.95284 ∠ 108.43495°
( 5, 5) =   3.750 + j  -11.210 = 11.82060 ∠ 108.43495°
```

```
MATRIZ ZBUS POR EL METODO DE H. BROWN

( 1,  1)=  .2013313E-02 +j .4946582E-01 = .049506 ∠87.669°
( 1,  2)= -.1497019E-02 +j .3594476E-01 = .035976 ∠92.385°
( 1,  3)= -.5216948E-03 +j .3964558E-01 = .039649 ∠90.754°
( 1,  4)= -.6969608E-03 +j .3896916E-01 = .038975 ∠91.025°
( 1,  5)= -.1194610E-02 +j .3707280E-01 = .037092 ∠91.846°
( 2,  2)=  .5931454E-02 +j .6353658E-01 = .063813 ∠84.667°
( 2,  3)=  .4202196E-02 +j .5689958E-01 = .057055 ∠85.776°
( 2,  4)=  .4588158E-02 +j .5832119E-01 = .058501 ∠85.502°
( 2,  5)=  .5567632E-02 +j .6199057E-01 = .062240 ∠84.868°
( 3,  3)=  .2371492E-01 +j .1141901E+00 = .116627 ∠78.268°
( 3,  4)=  .1989469E-01 +j .1028812E+00 = .104787 ∠79.055°
( 3,  5)=  .9540838E-02 +j .7244846E-01 = .073074 ∠82.498°
( 4,  4)=  .2493032E-01 +j .1181381E+00 = .120739 ∠78.084°
( 4,  5)=  .1148938E-01 +j .7849912E-01 = .079335 ∠81.673°
( 5,  5)=  .3447634E-01 +j .1479300E+00 = .151894 ∠76.881°
```

- Se observa que la matriz Z_{BUS} no corresponde a la inversa de la matriz Y_{BUS}.
- El nodo más robusto del sistema es el nodo 1 con Z_{TH} = 0.049506∠87.669°
- Ante una inyección reactiva en el nodo 5, los nodos más afectados en voltajes son el nodo 4 (0.079335), y elmenos afectado, el nodo 1 (0.037092)

El algoritmo resuelve los flujos de potencia por el método tradicional y después desarrolla los siguientes pasos:

1. Al resolver el sistema operando en condición normal (sin compensación reactiva), se observa que tres de los nodos (3, 4, y 5) no cumplen con las condiciones de regulación impuestas en la simulación (2% para todos los nodos).
2. Al aplicarse el algoritmo, éste empieza inyectando reactivos en el nodo 5, dado que presenta el mínimo nivel de tensión y por las impedancia de transferencia $Z_{BUS}(5,i)$, se verán afectados mayormente los voltajes de los nodos 3 y 4.

3. Se aplican inyecciones reactivas por pasos ajustables (en este caso de 3MVAR), determinando en cada paso, cual de los nodos es el de menor tensión, hasta que todos alcanzan el margen de regulación establecido. Los resultados resumidos se muestran en la tabla 3.

TABLA 3. RESULTADOS RESUMIDOS.

```
SIN COMPENSACIÓN REACTIVA
           VOLTAJES CALCULADOS
 NODO         MAGNITUD (PU)     ANGULO (GRADOS)
   1         .10000000E+01        .00000000
   2         .98458300E+00      -3.13946000
   3         .95909560E+00      -5.61805600
   4         .95831070E+00      -5.99439000
   5         .95218810E+00      -6.93094000

FLUJOS DE POTENCIA INICIALES  Spq(MW +j MVAR)

ELE 1 DEL  1 AL  2 SPQ =  89.33059 (MW)  + J  -4.61903 (MVAR)
ELE 2 DEL  1 AL  3 SPQ =  40.89846 (MW)  + J   2.83022 (MVAR)
ELE 3 DEL  2 AL  3 SPQ =  24.74852 (MW)  + J   4.24384 (MVAR)
ELE 4 DEL  2 AL  4 SPQ =  28.00388 (MW)  + J   3.74782 (MVAR)
ELE 5 DEL  2 AL  5 SPQ =  54.98176 (MW)  + J   8.50814 (MVAR)
ELE 6 DEL  3 AL  4 SPQ =  18.88338 (MW)  + J  -4.63901 (MVAR)
ELE 7 DEL  4 AL  5 SPQ =   6.34172 (MW)  + J  -1.91425 (MVAR)

FLUJOS DE POTENCIA INICIALES  Sqp (MW +j MVAR)

ELE 1 DEL  2 AL  1 SQP = -87.73407 (MW)  + J   3.50037 (MVAR)
ELE 2 DEL  3 AL  1 SQP = -39.53759 (MW)  + J  -3.54726 (MVAR)
ELE 3 DEL  3 AL  2 SQP = -24.34577 (MW)  + J  -6.81412 (MVAR)
ELE 4 DEL  4 AL  2 SQP = -27.49849 (MW)  + J  -6.00716 (MVAR)
ELE 5 DEL  5 AL  2 SQP = -53.69345 (MW)  + J  -7.45730 (MVAR)
ELE 6 DEL  4 AL  3 SQP = -18.84311 (MW)  + J   2.92159 (MVAR)
ELE 7 DEL  5 AL  4 SQP =  -6.30656 (MW)  + J  -2.54282 (MVAR)

Potencia compensador = 130.22900 (MW)  + j  -1.78881 (MVAR)

  PERDIDAS Y BALANCE REACTIVO DE LOS ELEMENTOS DEL SISTEMA

  DEL BUS  2 AL BUS  1 SPQ =   1.59652 (MW)  + J  -1.11867 (MVAR)
  DEL BUS  3 AL BUS  1 SPQ =   1.36088 (MW)  + J   -.71703 (MVAR)
  DEL BUS  3 AL BUS  2 SPQ =    .40275 (MW)  + J  -2.57028 (MVAR)
  DEL BUS  4 AL BUS  2 SPQ =    .50540 (MW)  + J  -2.25934 (MVAR)
  DEL BUS  5 AL BUS  2 SPQ =   1.28831 (MW)  + J   1.05084 (MVAR)
  DEL BUS  4 AL BUS  3 SPQ =    .04027 (MW)  + J  -1.71742 (MVAR)
  DEL BUS  5 AL BUS  4 SPQ =    .03516 (MW)  + J  -4.45707 (MVAR)

          BALANCE DE POTENCIAS DEL SISTEMA
          PERDIDAS TOTALES =     5.2293 (MW)
          BALANCE REACTIVO =   -11.7890 (MVAR)

APLICANDO ALGORITMO DE COMPENSACIÓN REACTIVA
NODO     BANCOS DE CAPACITORES
   1          .00000 MVAR
   2          .00000 MVAR
   3         9.00000 MVAR
   4         6.00000 MVAR
   5        15.00000 MVAR

  NODO               MAGNITUD              ANGULO
    1   Voltaje = .10000000E+01       .00000000 Grados
    2   Voltaje = .99811940E+00     -3.35360200 Grados
    3   Voltaje = .98101310E+00     -5.89641000 Grados
    4   Voltaje = .98143900E+00     -6.27777400 Grados
    5   Voltaje = .98186740E+00     -7.28031200 Grados

Potencia compensador = 130.19140 (MW)  + j -32.84019 (MVAR)

           BALANCE DE POTENCIAS DEL SISTEMA
           PERDIDAS TOTALES =     5.1914 (MW)
           BALANCE REACTIVO =   -12.8409 (MVAR)
```

La figura 7 muestra el diagrama de flujos correspondiente para sistema base (color negro) y sistema con compensación reactiva (color rojo), las inyecciones reactivas calculadas se muestran en color verde.

VI. CONCLUSIONES

1. Las impedancias de transferencia proporcionadas por la matriz Z_{BUS} pueden ser utilizadas como factores de sensibilidad para el cálculo de cambios de tensiones en la red ante inyecciones reactivas en nodos específicos.

2. Los resultados obtenidos para el caso del sistema IEEE de 5 nodos, pueden ser aplicables a cualquier RD, dado que el proyecto computacional por su estructura en *VisualFortran,* no tiene límites en cuanto al número de nodos y número de elementos.

3. Con la aplicación de las inyecciones reactivas se observa un mejoramiento generalizado de los perfiles de tensión de la red, asimismo conlleva a una reducción de pérdidas y mejoramiento de la eficiencia.

4. El proyecto computacional, en su versión educativa, puede ser obtenido gratuitamente a través de las direcciones electrónicas de los autores.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] IEEE Std 141-1999. IEEE Recommended Practice for Electric Power Distribution for Industrial Plants.

[2] IEEE std 493™-2007. Recommended Practice for Design of Reliable Industrial and Commercial Power Systems.

[3] CONDUMEX. Manual Técnico de Cables de Energía. México. 2006

[4] PGI® Visual Fortran User's Guide. Parallel Fortran for Scientists and Engineers Release 2011. The Portland Group.

VIII. AUTORES

Fernando Toledo Toledo. Ingeniero industrial en electricidad (ITRO), Realizó estudios de Maestría y Doctorado en Ciencias (ingeniería eléctrica) en la ESIME-IPN. Desde 1981 profesor investigador de la UAM-A. Trabaja principalmente en el desarrollo de algoritmos y programas computacionales para el análisis de sistemas industriales y de distribución. *ftoledo2@azc.uam.mx*

Juan Francisco Gutiérrez Cano. Ingeniero electricista por la UAM-A. (2017). Desarrolló su Proyecto de Integración (tesis) en el área de algoritmos para la compensación reactiva en redes de distribución. Actualmente trabaja como asistente en el laboratorio de simulación de sistemas eléctricos de la UAM-A. *gutierrezcano2010@hotmail.com*

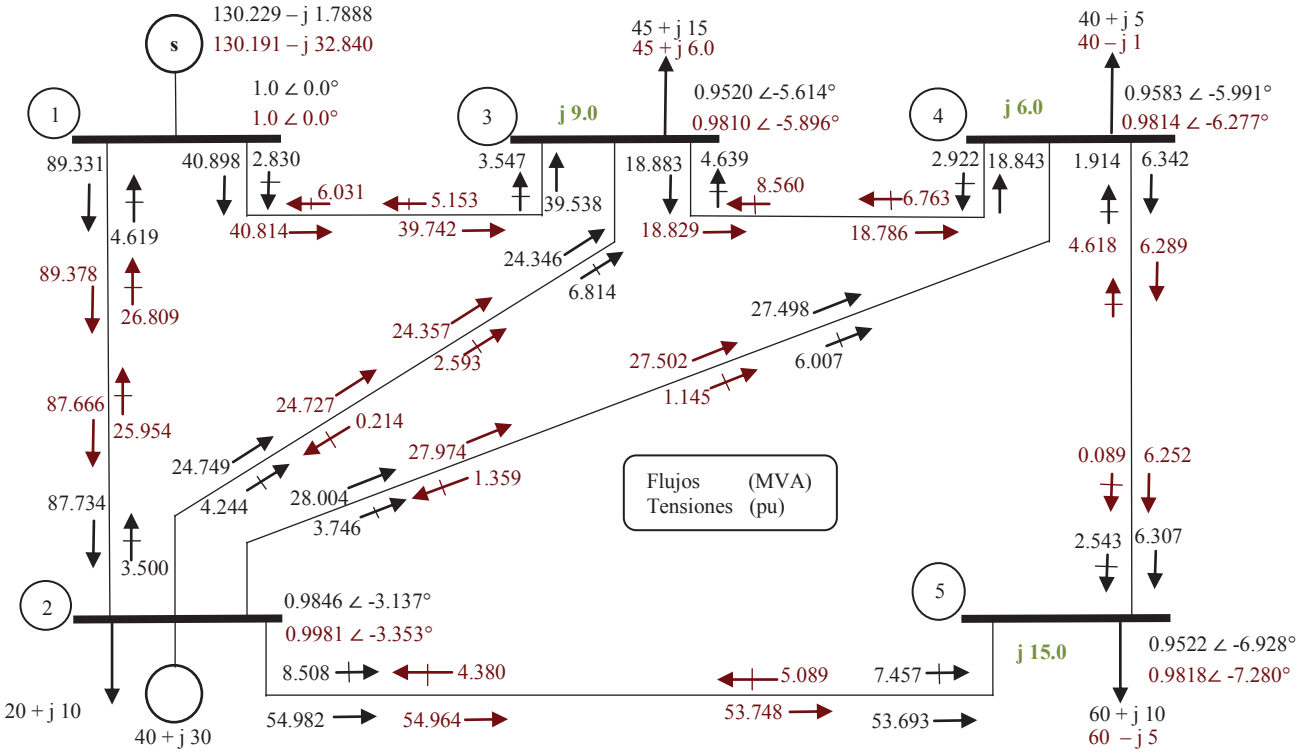


Fig.7. Diagrama de flujos (MVA) del sistema.

Sustentabilidad energética y ambiental en la Ciudad de México

*T. Esparza Isunza**.

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, México 09340, D.F. México. tristaneisunza@gmail.com.mx

***Resumen*— Este trabajo se propone un proyecto de sustitución de la energía consumida en forma de gas (Natural y LP) en los hogares de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), por la obtenida a través del uso de colectores solares planos. El proyecto propone: 1.- El uso de la energía solar para sustituir las enormes cantidades de gas (Natural y LP), consumidas en los hogares, contribuyendo así a la reducción de bióxido de carbono (CO2) emitido a la atmosfera por la combustión de hidrocarburos, y el consecuente ahorro de recursos económicos para el consumidor. 2.- La incorporación de la tecnología solar de baja temperatura a las viviendas de la Ciudad de México (colectores solares planos). 3.- La factibilidad técnico - económica de este proyecto. y 4.- La cuantificación del beneficio ambiental, derivado del uso de esta tecnología y de una fuente renovable de energía (FRE).**

***Keywords*—1) energía; 2)hidrocarburos; 3)gas; 4)solar; 5) sustentable**

I. ¿DONDE ESTAMOS HOY EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO (ZMVM)?

Con la consolidación del Modelo Neoliberal (MN), estamos en una fase de periurbanización que ya acumula más de veinticinco años. Este periodo se ha distinguido por la entrega de casi todos los bienes y servicios del sector público, a los intereses de los agentes economicos privados, cuya filosofía de producción consiste en ***la maximización de la ganancia***. El esquema "A", muestra el Modelo de sustentabilidad producido por el Modelo Económico Neoliberal (***MEN***) en México.

La ***ZMVM*** tiene ***7864*** kilómetros cuadrados , con ***16*** delegaciones políticas, ***59*** municipios del Estado de México (***EDOMEX***), y ***1*** municipio del Estado de Hidalgo. Es la tercera ciudad más poblada del mundo, con ***20.4*** millones de habitantes***. 5.3*** millones de viviendas, ***78*** mil industrias y ***650*** mil comercios y servicios. Se consumen ***146*** mil gigavatios (gwh).

En este trabajo se plantea la sustitución de los Calentadores domésticos de gas, por Calentadores Solares planos. El beneficio económico para los hogares y el ambiental para la ***ZMVM***, es evidente de los datos presentados en los diferentes cuadros que se muestran en el anexo:

El cuadro 1, en el anexo, muestra la historia de cómo llegamos al grado de insustentabilidad de la ***ZMVM***.

El Cuadro ***2***, muestra el consumo de combustibles en la ***ZMVM***.

El consumo residencial de gas LP se muestra el Cuadro ***3***.

El Cuadro ***4***, muestra el consumo energético de hidrocarburos por sector en la ***ZMVM***.

El Cuadro ***5***, muestra el consumo de gas para bañarse y las emisiones contaminantes que se desprenden de esta acción, en la ***ZMVM***.

El Cuadro ***6***, muestra el invntario de emsiones habitacionales de la ***ZMVM***. En él se puede apreciar que, además del co_2, se producen muchas más toneladas de otros contaminantes .

Los cálculos económicos por la sustición del ***Gas LP*** por Calentadores Solares planos, se pueden qpreciar en el cuadro ***7***.

Las ventajas y desventajas de dos diferentes tecnologias de calentadores solares planos (el de cobre y el de vidrio), se aprecian en el cuadro ***8***.

Finalmente, el cuadro ***9*** muestra la comparación sustentable de las dos tecnologías solares propuestas para el proyecto de sustentabilidad expuesto aquí.

Conclusión

Si se considera la instalación (por ley), de tan sólo un calentador solar por cada vivienda (podrían requerirse más de uno) de la ***ZMVM***, el cuadro ***9*** muestra los beneficios de la selección del tipo de calentador. La elección de algún proyecto es un asunto político y, como se puede notar, el Calentador de cobre es un proyecto socialmente sustentable, aunque más costoso económicamente mientras que, el de vidrio, es económicamente más viable pero no sustentable en lo social. Correspondería a la Secretaría de Energía (***SENER***) y a la Comisión Nacional para el Uso Eficiente de Energía (***CONUEE***), cada una en sus facultades, promover los fondos y fideicomisos para la realización de este proyecto, el cual significaría un avance hacia la sustentabilidad de la ***ZMVM***, a la que se comprometió nuestro país recientemente en la ***COP21 de París*** a fines del año pasado. Pensamos que este proyecto es económicamente viable a partir de esquemas financieros flexibles (como por ejemplo, el pago de mensualidad por financiamiento de Calentador, igual al pago

del costo mensual de gas por vivienda), y sólo restaría ver el compromiso social del Estado mexicano para con sus ciudadanos y con el medio ambiente.

REFERENCIAS

(1).- REVISTA CIENCIA, CIUDADES SUSTENTABLES. DELGADO J. Y SUAREZ M. OCT.- DIC. DE 2014,

PP.20.

(2).- BEATO J.L. , DIAGNÓSTICO DE LA SITUACIÓN ENERGÉTICA DEL D.F. ,PENDIENTES Y

POTENCIALIDADES; ENERGÍA EN D.F.DOSX.PDF. PP.14.

(3).- CUAMTO%20GAS%20CONSUMO.WEBARCHUVE.

(4).- INVENTARIO DE MISIONES DE LA ZMVM, SECRETARÍA DEL MEDIO AMBIENTE, 1A ED. 2012,

P.20.

(5).- CUAMTO%20GAS%20CONSUMO.WEBARCHIVE.

(6).- CUAMTO%20GAS%20CONSUMO.WEBARCHIVE.

BIBLIOGRAFÍA

1.-Balance Nacional de Energía; Secretaría de Energía, 2014
2.- Indicadores hogares y familias por entidad federativa. INEGI. 2000.
3.- Inventario de emisiones de la ZMVM, Secretaría del Medio Ambiente, 1a ed. 2012.
4.- Perspectiva de gas natural y gas LP 2014—2028; SENER, mex. 2014.
5.- Cuamto%20gas%20consumo.webarchive
6.- Farringtón Daniels. Uso directo de la Energía Solar; ed. H. Blume; 1982.
7.- Hans Rau. Energía Solar (aplicaciones Prácticas); ed. Marcambo; España 1980.
8.- Sanchez P. Lady; Hogares y consump energético en México; Revista digital
universitaria, Vol.13,Nº 10, octubre de 2012 México.

ANEXO

CUADRO 1. ***¿ COMO LLEGAMOSAQUÍ ?***

FASE	*PERIODO*	*MODELO ECONÓMICO*	*AUMENTO DE LA POBLACIÓN (MILLONES)*	*AUMENTO DE ÁREA URBANA (HECTAREAS)*	*DENSIDAD DE POBLACIÓN (HAB/HECT)*	*COHERENCA URBANA*
PRIMERA EXPANCIÓN	**1930-1950**	**DESARROLLISMO**	**1-3**	**9000-28000**	**114**	**BUENA**
CONURVACIÓN	**1950-1970**	**DESARROLLO ESTABILIZADOR. ESTADO BENEFACTOR.**	**3- 6.9**	**28000-74000**	**121**	**DESARTICULACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA CIUDAD CONURBACIÓN DE NAUCALPAN Y TLALNEPANTLA. SE PERDIÓ LA CAPACIDAD PARA CONFORMAR UNA CIUDAD SUSTENTABLE**
METRO POLIZACIÓN	**1970-1990**	**. FIN DEL ESTADO BENEFACTOR. INICIO DEL MODELO NEOLIBERAL**	**6.9- 8.2**	**74000-138000**	**108**	**CONURBACIÓN DE 108 MUNICIPIOS MEXIQUENSES.**

CUADRO 1. ***¿ COMO***

						LLEGAMOS AQUÍ ? **AUMENTO DE LA DESARTICULACIÓN DE LA ESTRUCTURA URBANA Y DE LOS CONTRASTES SOCIALES**
PERI URBANIZACIÓN	**1990 HASTA LA FECHA**	**APOGEO DEL MODELO NEOLIBERAL. PRIVATIZACIÓN DE LOS BIENES Y SERVICIOS PÚBLICOS**	**8.2-10**	**138000-204000**	**85**	**SUMA DE 60 MUNICIPIOS PERIURBANOS DE LA CUENCA. NUMEROSAS NUEVAS VIALIDADES QUE NO HAN INCORPORADO AL TRANSPORTE PÚBLICO Y HAN PROMOVIDO EL USO DE AUTOS PRIVADOS**

(1)

CUADRO2. ***CONSUMO DE COMBUSTIBLES EN LA ZMVM***

	CONSUMO ANUAL	***CONSUMO ANUAL***	***ENERGÍA***	
TIPO DE COMBUSTIBLE	**MILLONES DE BARRILES**	**MILLONES DE LITROS**	**PETAJOULES**	**%**
GASOLINA PREMIUM	3.7	586	19	**4**
GASOLINA MAGNA	43.8	6,964	223	**42**
DIESEL INDUSTRIAL BAJO AZUFRE	0.7	108	4	**1**
PEMEX DIESEL	11.3	1,793	64	**12**
GAS NATURAL	21,691.7	3,448,703	117	**22**
GAS LP	23.4	3,725	100	**19**
TOTAL	**21,774.6**	**3,461,880**	**527**	**100**

(2)

CUADRO 3. ***CONSUMO RESIDENCIAL DE GAS LP.***

CONSUMO RESIDENCIAL DE GAS ANUAL 2015 EN Kg.	CONSUMO RESIDENCIAL DE GAS ANUAL 2015 EN Lt.	PRECIO OFICIAL DEL GAS 2015 EN PESOS	IMPORTE POR CONSUMO ANUAL EN PESOS	PORCENTAJE DE GAS UTILIZADO PARA BAÑARSE	IMPORTE POR BAÑARSE ANUAL EN PESOS

63 KG X PERSONA ANUAL	116.6 LT X PERSONA ANUAL	$14.37/Kg $7.76 / Lt	$905.31 POR PERSONA	DE 30% A 50% SEGÚN CALENTADOR HABITO Y CLIMA	$271.59 A $452.65 ANUALES PERSONA
313 KG X VIVIENDA ANUAL	579.62 LT X VIVIENDA ANUAL	$14.37xkg $7.76 x Lt	$4,497.92 POR VIVIENDA	DE 30% A 50% SEGÚN CALENTADOR HABITO Y CLIMA	$1,349 A $2,248.96 ANUALES VIVIENDA

(3)

CUADRO 4.***CONSUMO ENERGÉTICO HIDROCARBUROS POR SECTOR EN LA ZMVM***

CONSUMO ENERGÉTICO hidrocarburo	TOTAL **PJ**	TRANSPORTE Gasolina y diesel 22 mvd	INDUSTRIA GLP + GN 90% + 7%	COMERCIAL SERVICIOS 2% GLP	RESIDENCIAL GLP + GN 89% + 11%
ZMVM	**527**	**321** = 61%	**121** = 23%	**11** = 2%	**74** = 14%

(4)

CUADRO 5. ***CONSUMO DE GAS PARA BAÑARSE Y EMISIONES CONTAMINANTES***

N^{O} DE DUCHAS POR	SE MA NA	AÑO	HABITAN. ZMVM MILLONES	N^{O} DE DUCHAS MILLON POR AÑO	CONSUMO DE GAS PROMEDIO TON/AÑO	TON/AÑO EMITIDAS DE CO_2 POR TON. DE GAS	TON/AÑO TOTALES EMITIDAS DE CO_2
HOMBRES	6.5	338	9.81	3,316	247,212	0.00304	751.52
MUJERES	7.8	406	10.58	4,296	266,616	0.00304	810.51
TOTAL	14.3	744	20.4	7,512	513,828	0.00304	1562.03

(5)

CUADRO 6. ***INVENTARIO DE EMISIONES HABITACIONALES DE LA ZMVM 2010***

INVENTARIO DE EMISIONES HABITACIONALES DE LA ZMVM 2010 (TON/AÑO)	PM10	PM2.5	SO_2	CO	NO_X D, A, HNQC	COT D, A, HNQC	COV D, A, HNQC	NH_3
SECTOR HABITACIONAL	905	880	19	4,427	4,274	203,913	164,747	30,237
PORCENTAJE POR ENTIDAD								
CDMX	26%	40%				25%	45%	38%
EDOMEX	74%	60%				75%	55%	62%

(6)

D= DISTRIBUCIÓN; A= ALMACENAMIENTO;
HNQC= HIDROCARBUROS NO QUEMADOS EN LA COMBUSTIÓN

Además del bióxido de carbono (***CO_2***) emitido por el uso de gas LP señalado en el cuadro 5, el sector habitacional emite los contaminantes descritos en el cuadro 6, pero los relacionados con el uso de gas LP, son los NO_X , los COT

y los COV. ***El total de contaminantes relacionados con el uso de GLP será entonces de: 374,496 Ton / Año emitidas a la atmósfera.***

CUADRO 7. ***CÁLCULOS ECONÓMICOS***

EN TI DAD	N^0 de Casas Con gas millones	Importe por consumo anual GLP en pesos/Casaa	Importe por bañarse anual GLP en pesos /Casa	Importe total por bañarse anual millones	Nº potencial De Calentadores Solares Por Instalar Uno/casa (Millones)	Costo Uni Ta Rio Miles pesos	Costo Total Por calen Tadores Miles de Millones de pesos
CDMX	**2.587**	$4,497.92	. $1800	$ 4657	2.587	11 de Cobre 7 de vidrio	28.46 de cobre 18.01 de vidrio
EDOMEX	**2.471**	$4,497.92	$1800	$ 4448	2.471	11 de Cobre 7 de vidrio	27.18 de cobre 17.29 de vidrio
ZMVM	**5.058**	$4,497.92	$1800	$ 9105	5.058	11 de Cobre 7 de vidrio	55.88 de cobre 35.40 de vidrio

CUADRO 8. ***VENTAJAS Y DESVENTAJAS***

Tipo de Calent.	***Ventajas***			***Desventajas***		
	Tiempo de Amortizació.	***Duración***	***Empleo***	***Tiempo de Amortización***	***Duración***	***Empleo***
COBRE		50 % Mayor 20 años	Mucho Construc. y Mantenim de 5 millones	35 % mayor 29 meses		
VIDRIO	35 % menor 19 meses				50% menor 10 años	nada

CUADRO 9. ***COMPARACIÓN SUSTENTABLE***

Tipo Calent.	Número millones	Agua a 70 ^{0}C Lts.	D F P	Costo Miles $	Duración años	TA meses	Empleo creado	Emisión De CO_2 Evitada Ton/año	Sust.
Cobre	5.058	170	4	1 1	20	29	Mucho	1562	So. Ec.
Vidrio	5.058	170	4	7	10	19	Nada	1562	Ec.

DFP= Ducha familia promedio; TA. Tiempo de Amortización ; Sust.= Sustentabilidad ; So. = Social ; Ec. = Económica

El elemento fundamental, responsable de la posibilidad o no de una sociedad sustentable, es el modo de produción de la riqueza. Desde la óptica sustentable, en cualquier modo de producción existen dos factores que lo gobiernan:

1.- El recurso energético.

2.- El desarrollo tecnológico.

La manera como se usan estos dos elementos determina la forma, extención y profundidad del deterioro ambiental (natural, social, cultural, etc.).

En relación al modelo neoliberal, iniciado en méxico desde 1982, el modelo de sustentabilidad es el siguiente:



Evaluation of heat transfer in a packed bed reactor with low energetic and environmental impact

A. Romero-Limones
Departamento de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Ciudad de México, México
romero1992@xanum.uam.mx

C.O. Castillo-Araiza
Departamento de Procesos e Hidráulica
Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa
Ciudad de México, México
coca@xanum.uam.mx

***Abstract*— Ethylene is one of the most used intermediaries in petrochemical industry for the production of many valuable products like polymers, ethylene oxide, among other compounds. Nowadays, thermal steam cracking is mainly used to produce ethylene, this process is carried out at high temperatures (800°C), which generates 70% of the total production cost and also produce significant quantities of CO2 and NOx. An alternative rising process is the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODH-Et), which offers an operation under 500°C and, hence, energy saving and a reduction of environmental impact. In our research group, we are interested in describing the performance of packed bed reactors, where highly exothermic reactions occur, namely ODH-Et. This type of reactors has a tube to particle diameter ratio (d_t/d_p) lower than 8, which generates appreciable velocity profiles that strongly interact with kinetic and heat and mass transfer mechanisms. Literature have tried to develop models able to describe observations in this type of reactors, however they have failed describing temperature profiles along the bed, which has been attributed to a non-adequate characterization of heat transfer mechanisms in absence of reaction. Although several works have studied heat transfer in absence of reaction in packed beds, it is yet not clear the role of hydrodynamics, transient experimentation, temperature gradient and solid contribution on heat transfer. In this work, we characterize axial and radial heat transfer mechanisms in a quasi-adiabatic and non-adiabatic packed bed with a dt/dp<8 by modeling these with a pseudo-homogeneous and pseudo-heterogeneous model, comparing with experimental data and estimating effective heat transfer parameters, the above shows the importance of solid contribution on transient heat transfer and hydrodynamics in the description of radial heat transfer mechanisms. Also, a set of correlations are developed to evaluate heat transfer parameters accounting for static and local dynamic contributions.**

Keywords—Heat transfer; hydrodynamics; static contribution; transient state; effective parameters.

I. INTRODUCTION

Thermal cracking is an industrial process that has predominated in the production of ethylene, one of the most used olefins as intermediates for the formation of various products, such as: plastics, resins, fibers, polymers, among other important compounds. However, this process, being highly endothermic, requires high temperatures (800 ° C) to carry out the thermal decomposition of hydrocarbons. Besides, this technology also has the undesirable production of significant amounts of CO_2 and NO_X, and an energy cost of approximately 70% of the total cost of production.

Since the environmental and energy (thermal) impact of thermal cracking, there has been a need to implement new processes for the production of ethylene, where the oxidative dehydrogenation of ethane (ODH) is a promising option, not only because it is an exothermic process, which could be carried out at temperatures lower than 500°C, with the appropriate catalysts, but also because thermodynamically it is not limited [1].

ODH and other kinds of partial oxidation of hydrocarbons are highly exothermic processes, so it has been proposed that they be carried out in packed bed reactors with tube/particle diameter ratios less than 10 ($d_t/d_p<10$). However, this geometric relationship causes voidage and velocity profiles to interact in a complex manner with the different mechanisms of heat transfer, mass and reaction [1-3]. On the other hand, this type of geometric configuration allows the heat generated by the reactions to dissipate towards the cooling fluid, since the generation of hot spots could affect the desired performance of the reaction or even deactivate the catalyst by a sintering mechanism.

At present, the academy has not been able to develop a generalized model that describes the behavior of this class of reactors, noting that the main limitations for the development of this model are the inadequate description of hydrodynamics and its effect on heat transfer. Particularly, despite the fact that exists in the literature a significant amount of heat transfer studies in packed bed in the absence of reaction, there are still many limitations to describe the corresponding mechanisms. The main limitations that have been found in the different works of heat transfer for the estimation of the effective parameters, k_{eff} and h_w, in this type of systems are: a high statistical correlation between the estimated heat transfer parameters, hydrodynamics is neglected, essentially the contribution of the radial velocity, and its role in heat transfer is not clear, the static and dynamic contribution of the different heat transfer mechanisms has not been properly evaluated, there are insufficient experimental measurements of the temperature field, It have been using pseudo-homogeneous models that apparently do not capture the heat transfer mechanisms of the solid, It have been used observations where the temperature gradients are smaller than those that are when there is reaction, the parameter estimation is carried out in steady state , there is uncertainty in the various

correlations reported in the literature, and the transience of heat transfer has not been adequately described.

As mentioned above, the present study clarifies some of the historical limitations in estimating the effective parameters of heat transfer in a quasi-adiabatic packed bed and a non-isothermal non-adiabatic packed bed. To achieve this, a family of models is proposed to characterize transient and stationary heat transfer for each bed, and is compared with experimental data obtained from previous work by the research group. [3]

II. Experimental System

A. Quasi-adiabatic packed bed

The quasi-adiabatic bed consists of a packed bed which isolates the heat transfer in the wall with the use of fiberglass on the outside of the bed, the heat source, an infrared light lamp of 250W, is placed on top of the bed, and an air flow is made to flow through the bottom of the bed. Measurements of temperature inside the bed were taken by type K (Chromel-Alumel) thermocouples, with 0.5mm internal diameter and 0.7mm external diameter, at ten different axial positions not equidistant in the center of the bed. The package consists of a vanadium pentoxide (V_2O_5) catalyst deposited externally in a titanium dioxide (TiO_2) core, with a thermal conductivity of 0.1047 W/m K, density of 2000.0 kg/m^3, and a specific heat of 104.7 J/kg K. [3] The bed is 41.86 cm long, the tube walls are made of 316 stainless steel, and the ratio of tube to particle diameter (d_t/d_p) is 3.175.

In this packed bed, two experiments were carried out, in the the first the packed bed is heated with an infrared lamp of 250W by the top. The heating of the bed takes approximately 2 hours to reach its steady state. Once it is in a steady state, air is flowed through the bottom at room temperature (~ 20-24 ° C) to a steady state in the bed. In this experiment, six flows were carried out, and its temperature profile at the steady state was recorded. In the second experiment, fluid flow pulses were performed under transient conditions. The objective of the experiment is to obtain the temperature distribution in the transience of a point inside the bed; In this case the temperature was recorded at the position z = 0. To carry out the experiment, the steady state must first be obtained at a given flow, once this state has been reached, the flow is varied, increasing or decreasing as desired the increase or decrease in temperature, and is kept fixed until reaching again another steady state; The process is repeated by varying the flow.

B. Non-isothermal non-adiabatic packed bed

The non-isothermal non-adiabatic packed bed consists of the same bed that the quasi-adiabatic packed bed, except that the heat source is now an electric resistance in the walls, and the air flow is fed through the top of the bed; the packing, thermocouples and bed dimensions are the same as those of the quasi-adiabatic system. It should be noted that the thermocouples now captured the temperature field at five different radial positions at each axial position. In this case, the temperature field in the steady state of the non-adiabatic non-isothermal bed is obtained at a Rep of 163.36 in 10 axial positions. The procedure for obtaining the temperatures at the flow used is similar to first experiment of the quasi-adiabatic bed; the bed is first heated in the absence of a flow, once the steady state has been reached, air is flowed through the top of the bed and recorded Steady state of the bed.

III. Modeling

In this work two heat transfer models are taken into account to describe the heat transfer in the quasi-adiabatic bed and one model to describe the non-isothermal non-adiabatic bed.

A. Pseudo-homogeneous adiabatic model in transient state

The pseudo-homogeneous adiabatic model in transient state considers a thermal equilibrium in both phases of the system. It Is given by the heat balance as follows:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f C_{p_f} v_{z0} \frac{\partial T}{\partial z} = k_{eff,z} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (2)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (3)$$

$$z = L; \quad k_{eff,z} \frac{\partial T}{\partial z} = q \quad (4)$$

where v_{z0} is the superficial velocity, $k_{eff,z}$ is the thermal effective axial conductivity, T_{ss} is the temperature at steady state, T_{in} is the temperature at the inlet of the bed, L is the length of the bed, and q is the heat flux at the top of the bed. It should be noted that the use of a piston flow is adequate for quasi-adiabatic packed beds, because the radial temperature gradients are no appreciable in this kind of beds.

B. Pseudo-heterogeneous adiabatic model in transient state

To capture the heat transfer information in the solid and fluid phase of the quasi-adiabatic bed, in the transient state, the adiabatic pseudo-heterogeneous model is proposed in a transient state, as follows:

Solid phase

$$\rho_s Cp_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_{s,eff,z} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + h_g a_s (T_f - T_s) \quad (5)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (6)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (7)$$

$$z = L; \quad k_{s,eff,z} \frac{\partial T_s}{\partial z} = q \quad (8)$$

Fluid phase

$$\rho_f Cp_f \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f Cp_f v_z \frac{\partial T_f}{\partial z} = k_{f,eff,z} \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} - h_g a_s (T_f - T_s) \quad (9)$$

$$t = 0; \quad T = T_{ss} \quad (10)$$

$$z = 0; \quad T = T_{in} \quad (11)$$

$$z = L; \quad k_{f,eff,z} \frac{\partial T_f}{\partial z} = q \quad (12)$$

where the subscripts s and f represent the solid and fluid phase, respectively, the parameter h_g is the solid-fluid interfacial heat transfer coefficient, and a_s is the specific area per unit volume of a V_2O_5/ TiO_2 particle.

C. *Pseudo-homogeneous non-isothermal non-adiabatic model in transient state*

The pseudo-homogeneous non-isothermal non-adiabatic model in transient state is a model that considers the transfer of heat in the axial and radial direction, as follows:

$$\rho Cp\frac{\partial T}{\partial t}+\rho_f Cp_f v_z\frac{\partial T}{\partial z} = k_{eff,z}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}+k_{eff,r}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) \quad (13)$$

$$t=0; \quad T(0,r,z)=T_{ss} \quad (14)$$

$$\text{en } z=0; \quad v_{z0}\rho_f Cp_f(T_{in}-T)=k_{eff,z}\frac{dT}{dz} \quad (15)$$

$$z=L; \quad \frac{dT}{dz}=0 \quad (16)$$

$$r=0; \quad \frac{dT}{dr}=0 \quad (17)$$

$$r=R_t; \; -k_{eff,r}\frac{dT}{dr}=h_w(T-T_w) \quad (18)$$

$$r=R_t; \; T(R_t,z)=T_w(z) \quad (19)$$

The boundary condition 18 can be used if there is a temperature profile measured inside the outer wall of the bed. If this is not available then the boundary condition 19 must be used.

D. *Hydrodynamics model in the packed bed*

The Navier-Stokes-Darcy-Forchheimer (NS-DF) equation is commonly used to couple the velocity field within the bed to the energy transfer equation. However, a simpler approach has recently been developed to describe the axial velocity component within the bed, which is used in this work. The approach is as follows:

$$0=-\varepsilon\frac{\partial p_z}{\partial z}-\left[\frac{\mu_f}{K}\varepsilon v_z^{CR}+\frac{\rho_f}{K_z}\varepsilon^2(v_z^{CR})^2\right]+\varepsilon\rho_f g_z \quad (20)$$

$$\rho_f\varepsilon^2 v_z^{WR}\frac{\partial v_z^{WR}}{\partial z}=-\varepsilon\frac{\partial p_z}{\partial z}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\mu_{eff}r\frac{\partial \varepsilon v_z^{WR}}{\partial r}\right) \quad (21)$$

where the superscripts WR and CR is referred to a wall region and to a Core region, respectively, ε is the void fraction, K and K_z are the permeability parameters of Ergun's relation, g_z is the axial component of the gravity, μ_{eff} is the effective viscosity and p_z is the axial pressure. For a better understanding of this approach, see the work of Aparicio et al. [4]

IV. Results and Discussion

The results of this work are shown below.

A. *Quasi-adiabatic packed bed, steady and transient state*

Fig. 1 shows the axial temperature profiles adjusted with the pseudo-homogeneous model in steady state at different Rep with error bars of 2% of the experimental value. The respective $k_{eff,z}$ estimated are shown in Table 1 together with their statistical values: 95% confidence intervals (95% C.I.), and the correlation coefficient between the experimental data and the model (R^2).

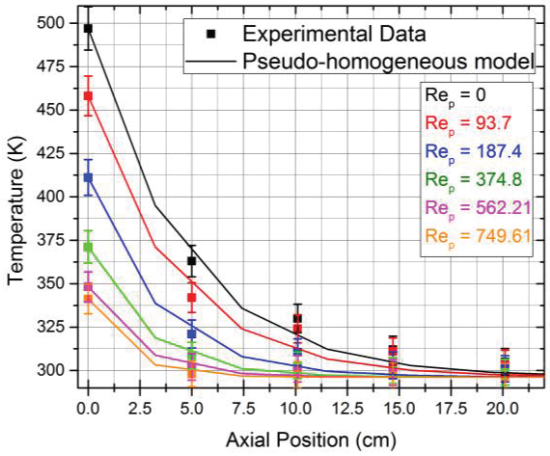


Fig. 1. Axial temperature profiles in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-homogeneous model.

Table 1. $k_{eff,z}$ in the quasi-adiabatic packed bed, pseudo-homogeneous model

Re_p	$k_{eff,z}$ (W/m K)	95% C.I.	R
0	0.4986	0.4528-0.5444	0.8175
93.70	8.5892	7.2811-9.8973	0.4456
187.40	13.3406	11.1125-15.5687	0.7633
374.80	22.1137	18.1778-26.0496	0.9413
562.21	27.9732	19.8721-36.0443	0.9145
749.61	35.0631	27.0631-43.0651	0.7706

The bed presents negligible axial temperature gradients after 20 cm, where this is equal to the temperature at which the fluid is fed into the system. The highest temperature gradient is obtained when the Re_p is zero, the $k_{eff,z}$ which is estimated at these conditions characterizes the heat transfer under static conditions, capturing the heat transfer mechanisms independent of the convective transport of the fluid: conduction through the Static fluid, conduction by contact between particles and conduction through the solid. The amount of movement by the convection mechanism improves the heat transfer in the system, so $k_{eff,z}$ increases as a function of the Re_p. With the estimated effective conductivities, a correlation was generated for this system, which is presented below:

$$k_{eff,z}=k^0_{eff.z}+\alpha PrRe_p^{\beta} \quad (22)$$

The values of the parameters α and β for the study system of this work are 0.3923 and 0.7225, respectively. The parameter α presents a 95% confidence interval of 0.0970-0.6876, whereas the β parameter has a 95% confidence interval of 0.5997-0.8453, these parameters provide a correlation coefficient of 0.9992 with respect to the $k_{eff,z}$ estimated. These parameters, which affect the Rep, essentially capture the hydrodynamic effects on the heat transfer in the axial direction for this packed bed in relation to d_t/d_p=3.175.

Fig. 2 presents the axial temperature profiles obtained with the pseudo-heterogeneous model at steady state, at different Rep. The difference between the temperature profiles obtained with the pseudo-heterogeneous model, both the solid phase and the phase Fluid, it is negligible, in addition, when comparing these temperature profiles with those obtained with the pseudo-homogeneous model, there is also no appreciable difference, so

that, in this case considering temperature observations at steady state, it is possible to consider an equilibrium between the two phases and use a pseudo-homogeneous model for the description of the bed, as has already been widely reported in the literature.

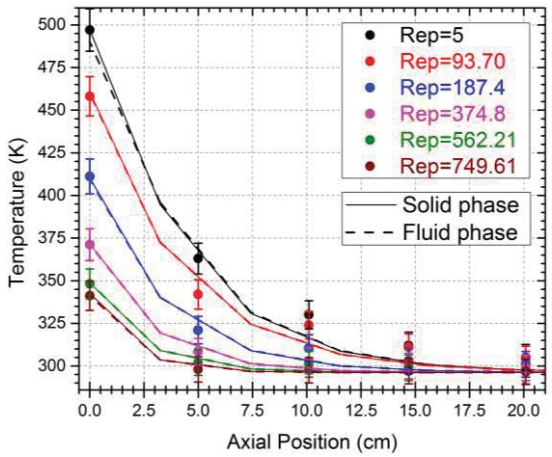


Fig. 2. Axial temperature profiles in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-heterogeneous model.

In addition to the above, the axial conductivity parameters estimated with the pseudo-heterogeneous model for both the fluid phase and the solid phase are statistically the same, see Table 2, in addition, there are no significant differences in the estimated parameters of the pseudo model and the correlation coefficient for each Re_p is very different. Thus, when using a pseudo-heterogeneous model, both phases are characterized by having the same effective thermal conductivity, because by the nature of the model, which considers the system as pseudo-continuous, causes the dependent and nondependent mechanisms of the fluid to be captured in this parameter, regardless of the phase in which it is used. However, it was observed that when using steady state temperature observations, any value above the unit for the interfacial heat transport coefficient, h_g, is useful to describe the experimental data, therefore, in the estimation of this parameter was not able to have statistical and phenomenological confidence. The above can be due to the fact that the parameter hg does not play an important role in the steady-state temperature gradient in the bed, since there is apparently a local thermal pseudo equilibrium: nevertheless, in the description of temperature profiles in the Transience, this parameter may be essential for capturing system behavior.

Table 2. Effective parameters in the quasi-adiabatic packed bed, pseudo-heterogeneous model

Re_p	$k_{s,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	$k_{f,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{f,eff,z}$	h_g (W/m^{2}K)	R^2
0	0.6055	0.4543 0.7457	0.2990	0.2366 0.3634	13.6246	0.8184
93.70	9.7749	6.5012 12.2272	8.5451	5.6833 11.4069	50.6788	0.4271
187.40	14.4210	13.2458 15.4988	13.9278	12.8026 15.0529	73.7667	0.7884
374.80	22.5978	16.9137 27.1395	22.3746	16.7467 28.0026	108.7616	0.9406
562.21	27.9769	18.3830 37.7172	28.1541	18.4512 37.8571	137.0908	0.9158
749.61	35.0365	23.5271 49.4752	33.0215	31.7755 34.2674	161.8051	0.8816

In order to obtain the hg value used in the pseudo-heterogeneous model, we used hg values of the correlation proposed by Wakao [5], because it was obtained from the interfacial heat transfer of a spherical particle and a fluid to Re_p conditions similar to those obtained in this work.

Fig. 3 shows the dynamic temperature profile as a function of time that was fitted with the pseudo-homogeneous model in the transient state and the temperature data obtained from the experiment of pulses of fluid flows in the position z=0 cm; While the $k_{eff,z}$ estimated from the dynamic experimental data are presented in Table 3. It is observed that the model, which described the steady-state temperature profiles, did not describe the transient temperature profile; particularly the model predicts that steady state is obtained between 500% and 700% faster than the time observed in the dynamic experiment. Although the model slightly describes the experimental error of 1%, shown in the error bars in Fig. 3, the statistical data of the estimation of the effective parameters show a R^2 below 0.33 to 0.78 in most of the cases, which means, statistically, a poor description of the experimental data by the model. In addition, the 95% confidence intervals are no greater than ± 1% of the effective parameter, which represents a high sensitivity to the operating conditions at which they are being estimated. It is considered that the model did not describe the transient temperature because the contribution of the solid has not been evaluated correctly, this can be due to the model tries to capture the information of all the mechanisms of transference of heat that happen in the bed with a only effective parameter, $k_{eff,z}$. In this way, the pseudo-heterogeneous model, when considering three parameters of heat transfer, but essentially hg, could describe the observed data of temperature of the dynamic experiment.

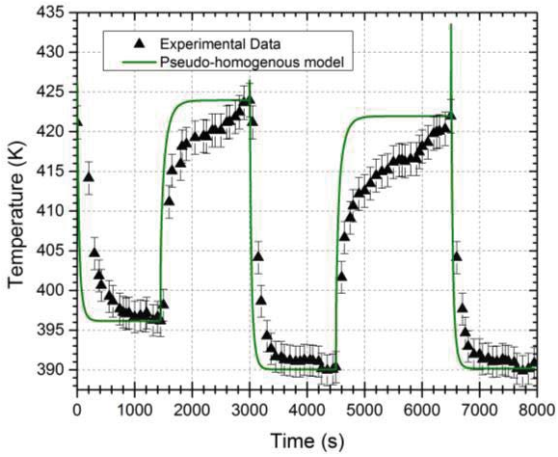


Fig. 3. Dynamic temperature profiles at z=0 cm in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-homogeneous model.

Table 3. $k_{eff,z}$ of the dynamic experiment, pseudo-homogeneous model

Air flow (l/min)	$k_{eff,z}$ (W/m K)	95% C.I.	R^2
15.4	17.9757	17.9744-17.9770	0.3353
8.65	11.9992	11.9987-11.9997	0.7814
16.55	18.9912	18.9881-18.9943	0.6702
8.86	12.0793	12.0781-12.0804	0.5939
16.50	18.4442	18.4432-18.4452	0.9888

Fig. 4 presents the results obtained with the pseudo-heterogeneous model in transient state to describe the dynamic experiment of the quasi-adiabatic bed; while in Table 4 the estimated effective thermal parameters of the dynamic experimental data are shown.

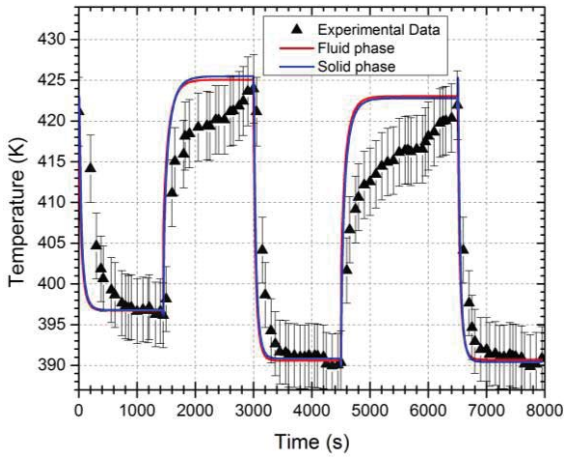


Fig. 4. Dynamic temperature profiles at z=0 cm in the quasi-adiabatic packed bed, at different Re_p, pseudo-heterogeneous model.

Tabla 4. Effective thermal parameters of the dynamic experiment, pseudo-heterogeneous model.

Air flow (l/min)	$k_{s,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	$k_{f,eff,z}$ (W/m K)	95% C.I. $k_{f,eff,z}$	h_g (W/m^{2}K)	95% C.I. $k_{s,eff,z}$	R^2
15.4	18.0386	16.2535 19.8237	17.9721	17.9782 17.9861	60.7442	51.2716 70.2169	0.3503
8.65	12.0132	11.0662 12.9603	12.0022	11.9998 12.0045	42.3885	34.2242 50.5528	0.7590
16.55	20.7276	18.4595 22.9957	18.9777	18.9564 18.9990	75.5766	72.8833 77.1168	0.6828
8.86	13.3980	12.9220 13.8740	12.0039	11.9994 12.0084	45.6149	39.4156 51.8142	0.5886
16.50	18.9157	14.7329 23.0986	18.4956	18.9816 19.0096	70.0176	55.4399 84.5953	0.9810

In the description of the pseudo-heterogeneous model there is no appreciable temperature difference between the temperature of the fluid phase and the solid phase, nor is there an appreciable difference to that obtained with the pseudo-homogeneous model. That is, it is not possible to adequately describe the transience of the temperature observed in the adiabatically operated bed; The conductivities for both the solid and the fluid are the same from a statistical point of view, it can even be observed that the estimated effective thermal conductivities for each phase are not very different from those estimated in the pseudo-homogeneous model, see Table 4, since the values of R^2 remain almost the same, whereas the 95% C.I. still show a high sensitivity for the fluid phase, although for the solid phase there is ± 10% in these intervals with respect to the $k_{s,eff,z}$ estimated. However, the h_g estimate shows lower values than those obtained by the correlation used in the steady-state model.

In addition to the above, there is no statistical and phenomenological confidence in the determination of the coefficient of interfacial heat transfer, h_g. The inadequate description of transience can be attributed to the fact that the model does not properly capture the specific thermal capacity information used in the transient term of the model and/or the heat transfer that captures phenomena in the boundary layer through the use of the interfacial heat transfer coefficient h_g.

B. Non-isothermal non-adiabatic packed bed, steady state

Fig. 5 and 6 show the adjustments of the axial and radial temperature profiles, respectively, obtained with the non-adiabatic non-isothermal pseudo-homogeneous model at Re_p=163.36. It is observed that from the entrance of the bed to about 30 cm, there is a good adjustment of the temperature profiles, however, at the exit of the bed, the last 10 cm, the model predicts a temperature lower than that observed in The middle region of the bed, where the correlation coefficient R^2 is 0.9803, while the fit on the wall is adequate, R^2 = 0.9971. An approximation regarding the poor prediction at the exit of the bed can be seen in Fig. 6, where for the bed exit, 41.86cm, there is a correlation of 0.0318 between the data observed and the temperature profile predicted by the model.

The estimated value of $k_{eff,r}$ and h_w for this case is 0.5627 W/mK and 446.54 W/m^{2}K, where the 95% C.I. were 0.5626 - 0.5628, for $k_{eff,r}$, and 697.73 - 99.6764 for h_w.

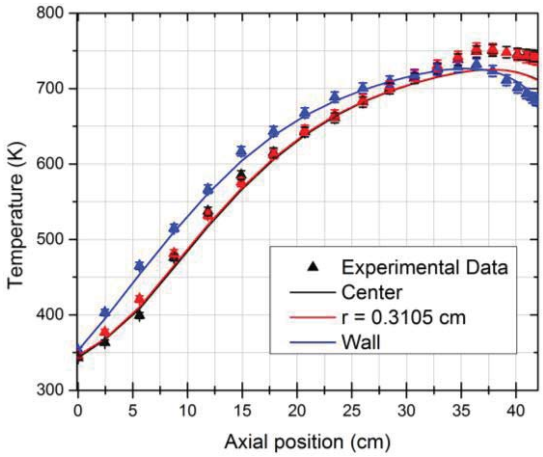


Fig. 5. Axial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, plug flow.

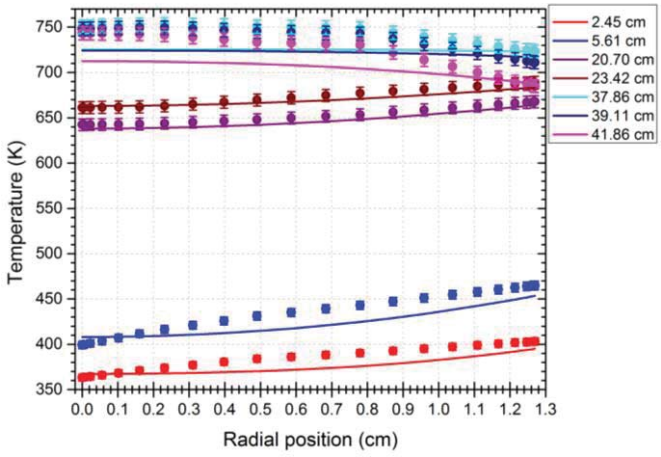


Fig. 6. Radial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, plug flow, (●) Experimental data.

It should be noted that all observed axial and radial temperatures of the bed were used to estimate these parameters. The unsuitable prediction of temperature at the exit of the bed may be due to an inadequate consideration of the hydrodynamics or

that the effective parameters are not able to capture the heat transfer mechanisms that occur as an effect of the temperature gradients that are in each region of the bed.

The axial and radial temperature profiles obtained from the transient non-adiabatic non-isothermal transient model with the boundary layer approximation (BLA) are presented in Fig. 7 and 8. It should be noted that the Aparicio et al. [4] approximation was used, where only the axial velocity component was considered.

The estimated value of $k_{eff,r}$ is 0.64870 W/m K, being 13% higher than estimated when considering a plug flow, which is valid for any radial point inside the bed because it captures all transfer mechanisms of radial heat transfer that occur within it. The 95% C.I. are 0.64878 - 0.64861, the correlation coefficient, R^2, which exists in the axial profile at the center of the bed is 0.9808, while in the wall it is 0.9993. Likewise, the correlation coefficient of the radial profile was calculated at the exit of the bed, which is 0.2318. This shows that the model is unable to capture the mechanisms in the whole packed bed, mainly at the exit. A possible solution could be that the $k_{eff,r}$ varies with the radial position, which would suggest that in the center of the bed there are greater resistances to the radial heat transfer, which could describe in the central zone of the bed, mainly to the exit, observed temperatures.

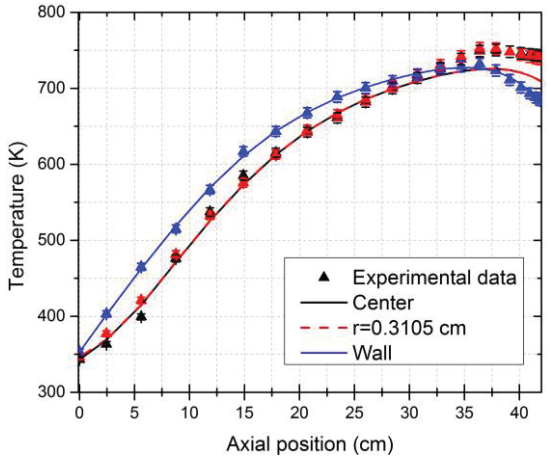


Fig. 7. Axial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, BLA.

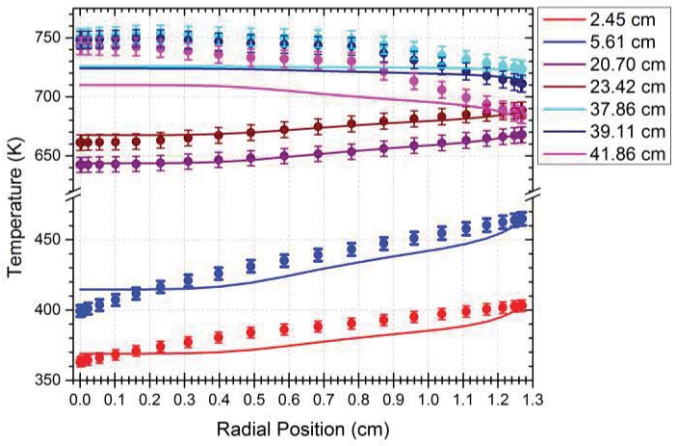


Fig. 8. Radial temperature profile in the non-isothermal non-adiabatic packed bed, at Re_p=163.36, BLA, (●) Experimental data.

CONCLUSION

The proposed model to describe the steady state of the quasi-adiabatic bed satisfies the prediction of the observed data. The model proposed to describe the transitory state of the quasi-adiabatic bed does not describe the transience, because, although it describes the steady state, it is reached in a fast time compared to the data observed in transience. It is believed that the volumetric thermal capacity of the bed for the solid phase has not been adequately captured, so it is a subject of future study. The difference between the estimation of the effective thermal conductivities in steady state and transient is not significant, because these parameters affect the temperature gradient in the positions within the bed, but not the time it takes to predict the steady state. The description of the non-iso-thermal non-adiabatic bed is good for most of the bed length, however, the model is unable to describe the mechanisms of heat transfer at the center of the bed, mainly at the bed outlet, believed That the use of a $k_{eff,r}$ that varies according to the radial position could give an adequate prediction. The use of a plug flow as a velocity field within a packed bed with wall heating hampers an adequate prediction in the radial heat transfer in the bed.

LITERATURE CITED

[1] Castillo-Araiza, et al., "Modeling the Partial Oxidation of o-Xylene in an Industrial Packed-Bed Catalytic Reactor The Role of Hydrodynamics and Catalyst Activity in the Heat Transport", *Industrial and Engineering Chemistry Research,* Vol. 49, 6845-6853, 2010.

[2] Che-Galicia G, et al. "Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO_2 catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor", *Chemistry Engineering Journal*, Vol. 280, 682-694, 2015.

[3] Castillo-Araiza, et al., "Heat-Transfer Studies in Packed-Bed Catalytic Reactors of Low Tube-Particle Diameter Radio", *Industrial and Engineering Chemistry Research,* Vol. 46, 7426-7436, 2007.

[4] Aparicio et al., "A simple approach to describe hydrodynamics and its effect on heat and mass transport in an industrial wall-cooled fixed bed catalytic reactor: ODH of ethane on a MoVNbTeO formulation", *Chemical Engineering. Journal,* Vol. 321, 584-599, 2017.

[5] Wakao, et al., "Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds", *Chemical Engineering Science,* Vol. 34, 325-336, 1979.

Determinación de la constante de Metzner y Otto en un tanque agitado con una turbina Rushton

R. Guadarrama-Pérez, A. De La Concha Gómez, G. Martínez de Jesús, J. Ramírez-Muñoz
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
CDMX, México.
ing.brgp@gmail.com, adelaconcha@gmail.com,
g.martinez.dj@gmail.com, jrm@correo.azc.uam.mx

V. E. Márquez-Baños
Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa
CDMX, México.
vekbalam@gmail.com

***Resumen*— Se determinó la constante de Metzner y Otto inducida por una turbina Rushtonen diferentes regiones de un tanque agitado sin deflectores usando un fluido no newtoniano adelgazante. Para ello se utilizó Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés) utilizando el software Fluent 15.0. La malla computacional se dividió en diferentes volúmenes con el fin de extraer valores de la tasa de corte promedio y se simuló el flujo laminar, tridimensional y estacionario inducido por el impulsor. Para simular la rotación del impulsor y el flujo generado por este se utilizó el enfoque de marcos de referencia múltiples (MRF, por sus siglas en inglés) y el modelo de volumen de fluido (VOF, por sus siglas en inglés) para modelar la superficie libre el líquido. Los resultados numéricos fueron validados con mediciones de potencia propias y de la literatura. Se encontró que, los valores de la tasa de corte promedio extraídos directamente de las simulaciones no newtonianas en cada volumen definido, son proporcionales a la velocidad del impulsor. La constante de proporcionalidad obtenida en el área de barrido de las cuchillas del impulsor resultó ser muy similar a los valores reportados en la literatura para la constante de Metzner y Otto. Los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que el volumen barrido por las cuchillas del impulsor podría considerarse como el volumen efectivo para el cálculo directo de la constante de Metzner y Otto a partir de simulaciones no newtonianas.**

***Keywords*—tasa de corte; constante de Metzner y Otto; Dinámica de Fluidos Computacional; turbina Rushton.**

I. INTRODUCCIÓN

Los tanques de mezclado son ampliamente utilizados en la industria con diferentes propósitos como la homogeneización de fluidos a diferentes temperaturas o concentraciones de especies, la incorporación o disminución de tamaño de burbujas, partículas o gotas de una fase dispersa para incrementar su área de contacto en un fase continua, normalmente líquida, y en procesos biológicos aerobios y anaerobios, entre otros. La tasa de corte inducida por el impulsor en un tanque de mezclado es un parámetro hidrodinámico que controla muchos procesos de importancia en la industria [1]. Fundamentalmente, la tasa de corte afecta procesos que involucran la mezcla de fluidos newtonianos y no newtonianos como la fabricación de concentrados de pigmentos para la industria de pinturas y cosméticos, la dispersión de un líquido en otro para la fabricación de emulsiones y la dispersión de un gas en un líquido para aumentar la transferencia de masa del gas al líquido con aplicación a proceso biológicos aerobios.

Metzner y Otto [2] propusieron que la tasa de corte promedio (en una región no especificada claramente) alrededor del impulsor ($\dot{\gamma}_{prom}$) es proporcional a la velocidad de agitación (N), i.e.

$$\dot{\gamma}_{prom} = K_s N \tag{1}$$

En donde K_s es conocida como la constante de Metzner y Otto. En varios trabajos se ha demostrado o extendido la validez de la Ec. (1) [3-6]. Metzner and Otto [2] encontraron un valor de K_s de 13, mientras que el valor promedio reportado en la literatura para una turbina Rushton es de 11.5 [7].

Para encontrar los valores de $\dot{\gamma}_{prom}$ en función de N, Metzner y Otto propusieron igualar el consumo de potencia de un fluido newtoniano (variando su viscosidad) al del fluido no newtoniano en el mismo sistema de agitación y a la misma velocidad de agitación. La viscosidad newtoniana que iguala las potencias en ambos sistemas la denominaron viscosidad aparente (μ_a), y por medio de la curva reológica ajustada a un modelo de ley de potencia, ellos propusieron obtener $\dot{\gamma}_{prom}$ como

$$\dot{\gamma}_{prom} = \left(\frac{\mu_a}{k}\right)^{\frac{1}{n-1}} \tag{2}$$

Conociendo μ_a se define un número de Reynolds aparente (Re_a) y se construye la curva de potencia del impulsor (N_p vs Re_a) en un fluido no newtoniano. El método de Metzner y Otto es ampliamente utilizado para caracterizar la potencia de fluidos no newtonianos de sistemas de mezclado en tanques agitados mecánicamente. Sin embargo, tiene el inconveniente de que requiere un gran número de datos de potencia newtoniana y no newtoniana, los cuales pueden ser difíciles de obtener experimentalmente en tanques agitados industriales.

Por otro lado, el uso del enfoque de CFD permite la solución numérica de un sistema físico (e.g. tanque de mezclado con un fluido no newtoniano) y a partir de los resultados de las simulaciones es posible calcular la potencia inyectada por el impulsor o cualquier otro parámetro hidrodinámico de interés, e.g. la tasa de corte. En el presente trabajo se extraen directamente de las simulaciones los valores de $\dot{\gamma}_{prom}$ y se calcula explícitamente K_s en las diferentes regiones (volúmenes) definidos en la malla computacional mediante la Ec. (1), i.e. $K_s = \dot{\gamma}_{prom}/N$. Esto con el fin de explorar la posibilidad de identificar la región de volumen cercana al impulsor en donde pueda extraerse un valor promedio de K_s similar al calculado con el método de Metzner y Otto, pero sin la necesidad de requerir mediciones de potencia newtonianas. De acuerdo con el conocimiento de los autores, no existe un trabajo previo en la literatura en donde se reporte el volumen efectivo alrededor del impulsor para extraer directamente de las simulaciones el valor de Ks.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. *Equipo experimental*

En la Fig. 1 se muestra parte del equipo experimental usado en este estudio. Las relaciones geométricas adimensionales correspondientes a la distancia del fondo del tanque al centro del impulsor (C), la altura de líquido en reposo (Z) y el diámetro del impulsor que se usaron fueron: C/T=0.3848, Z/T=1 y D/T=0.3848, respectivamente. Todos los experimentos de mediciones de potencia se realizaron a 23 ºC ±0.5 ºC, el tanque cuenta con chaqueta de enfriamiento/calentamiento a la cual se acopló a un baño de enfriamiento marca Scorpion Scientific, modelo A20300 de 11 L de capacidad con el fin de mantener la temperatura deseada en el fluido experimental. Las dimensiones detalladas de la turbina Rushton pueden consultarse en un trabajo previo publicado por este mismo grupo de trabajo [8]. El equipo de agitación Dispermat AE01 mostrado en la Fig.1 puede operar en un rango de 30 rpm a 10,000 rpm y permite realizar mediciones confiables por arriba de 5 W de potencia inyectada del agitador. Sin embargo, como la resolución de este equipo es ± 1 W, fue necesario acoplar un medidor de torque dinámico para aumentar la resolución de las mediciones experimentales. La Fig. 2 muestra el diagrama esquemático de ensamble de la flecha al transductor de torque (Futek® TRH300-FSH1980). Este instrumento permite mediciones de torque dinámico hasta 3,000 rpm, tiene una capacidad máxima de una 6 N m y una resolución de 6 mN m. Mientras que su precisión es de 0.5% de la escala total. Este equipo es sumamente delicado, por lo que se debe tener un cuidado muy especial durante su instalación con el fin de obtener mediciones confiables y precisas de torque.

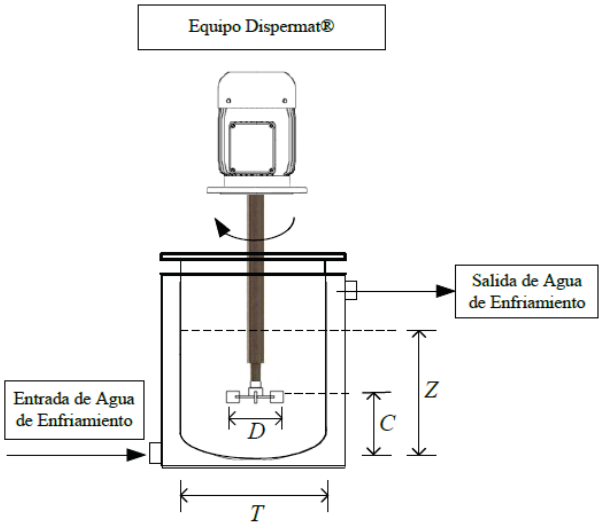


Fig. 1. Equipo experimental usado.

Como fluido de proceso se utilizó una solución al 1.5% en peso de carboximetilcelulosa (CMC) grado alimenticio. Las propiedades reológicas del fluido a 23 ºC se determinaron en un reómetro Anton Para MCR 502 usando una geometría de cilindros concéntricos, y su densidad se determinó usando una probeta graduada y una balanza analítica.

Con la finalidad de terminar de forma precisa el intervalo de tasa de corte existente en el sistema de mezclado, se realizaron simulaciones numéricas previas en el intervalo de 50-350 rpm evaluado en este estudio. A partir de esta información, el comportamiento reológico de la solución de CMC se ajustó a un modelo de ley de potencia $\tau = k\dot{\gamma}^n$, en donde se obtuvo k=9.71 y n=0.47, i.e.

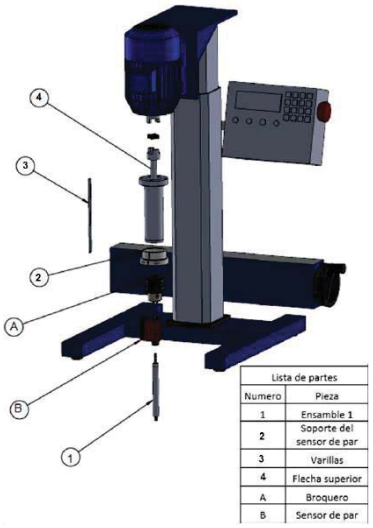


Fig. 2. Esquema del acoplamiento del medidor de torque a la flecha del agitador.

$$\tau = 9.71\ \dot{\gamma}^{0.47} \quad (3)$$

El coeficiente de correlación del modelo con los datos experimentales fue de 0.9956. La densidad experimental de la solución de CMC fue de 1003 kg m^{-3}.

B. *Metodología CFD*

En la Fig. 3 se muestra la malla computacional que se simuló y los diferentes volúmenes que se definieron. La solución numérica del sistema en estudio se obtuvo mediante el empleo del software comercial ANSYS FLUENT® 15.0. Se usó el modelo VOF para simular la evolución de la interfase líquido-gas. Se empleó el esquema de múltiples marcos de referencia (MRF) para modelar la rotación del impulsor, con lo que es posible conocer el flujo que se genera a su alrededor. En la región que envuelve al impulsor se empleó un marco de referencia rotativo (RRF por sus siglas en inglés) mientras que en el resto del tanque se empleó un marco de referencia estacionario (SRF por sus siglas en inglés) (Fig. 3). Adicionalmente, en la región del RRF se delimitó un volumen que representa la zona de barrido del impulsor (V_{BI}), el cual a su vez se segmentó en dos volúmenes, el volumen barrido por las cuchillas (V_{BP}) y el volumen barrido por el centro del impulsor (V_{BC}). En todas las simulaciones se usó el modelo de flujo laminar. El dominio de fluido tiene una periodicidad de un sexto (turbina Rushton de seis paletas en un tanque cilíndrico sin deflectores), por lo cual el dominio computacional es un sexto del dominio total. Se especificó en Fluent el modelo no newtoniano ley de potencia y se introdujeron los siguientes parámetros, k=9.71, n=0.47, mínima viscosidad 0.5 Pa s y máxima viscosidad 23 Pa s. Detalles adicionales de la malla y de solución numérica pueden encontrarse en [8].

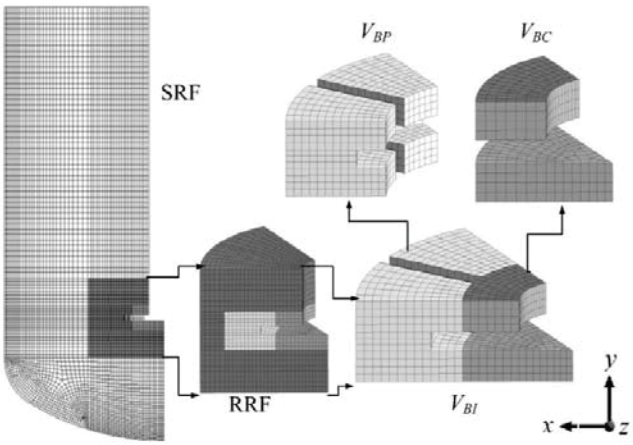


Fig. 3. Malla computacional usada en las simulaciones y diferentes volúmenes definidos en el domino del fluido.

El torque que induce el fluido sobre el impulsor y la flecha (T) fue calculado a partir de las simulaciones numéricas calculando el momento sobre el eje y. Entonces la potencia de simulación fue obtenida mediante la siguiente expresión:

$$P = 6(2\pi TN) \quad (4)$$

El factor seis en la ecuación anterior únicamente se usó para el torque numérico para recuperar la potencia en todo el dominio de fluido. Para la potencia experimental no es necesario considerar dicho factor. El número de potencia se obtuvo a partir de la Ec. (4), i.e.

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \quad (5)$$

III. Resultados y Discusiones

En la Fig. 4 se muestran los valores extraídos de las simulaciones y los datos experimentales del número de potencia N_p en función del Re_a. Como puede observarse, los valores obtenidos mediante las simulaciones dan una buena aproximación de los experimentos, el error máximo relativo obtenido fue del 12.3 % a $Re_a = 19.1$. Con el propósito de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los reportados en estudios previos, se incluye también en esta figura los resultados experimentales reportados por [2] (triángulos sólidos). Adicionalmente, se incluye la correlación N_p=71/Re la cual indica que en el régimen laminar el número de potencia es inversamente proporcional al número de Reynolds del impulsor obtenido por [2] y es válida para fluido newtoniano y no newtoniano adelgazante. En lo general puede verse que los datos experimentales y las simulaciones se ajustan muy bien a dicha correlación a Re menores a 10. Las validaciones experimentales y los datos de la literatura reportados sugieren que los resultados numéricos obtenidos en este trabajo pueden ser usados de manera confiable.

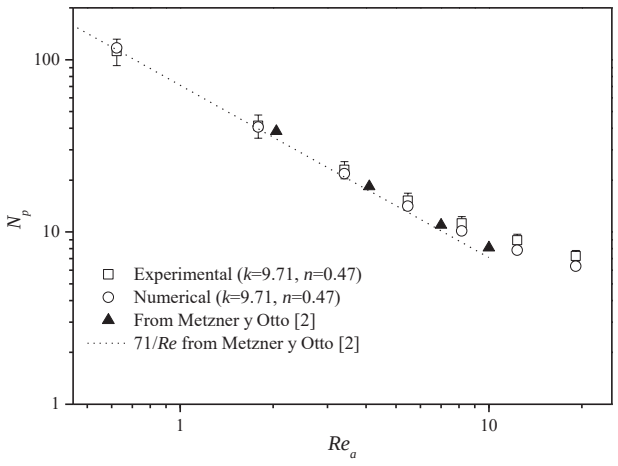


Fig. 4 Número de potencia en función del número de Reynolds aparente.

En la Fig. 5 se muestran los valores de $K_s = \dot{\gamma}_{prom}/N$ calculados en los diferentes volúmenes definidos en la malla computacional de la Fig. 3, V_{Tanque}=SRF+RRF representa el dominio total y V_{EBI} =RRF-V_{BI}. SD indica la desviación estándar de los valores en un mismo volumen a las distintas velocidades de agitación evaluadas. Un primer punto a notar es la persistencia de la relación lineal de la tasa de corte con la velocidad de agitación en todos los volúmenes definidos, i.e. K_s es prácticamente constante en cada región a cada velocidad de agitación, esto en el régimen de flujo evaluado. Sin embargo, puede verse que los valores de K_s dependen de la región en la que se evalúan, los valores más grandes son los del volumen barrido por las cuchillas (V_{BP}), mientras que los más pequeños son los existente en todo el volumen de fluido del tanque (V_{Tanque}).

Es importante notar en la Fig. 5 que el valor de K_s que se aproxima más al promedio reportado en la literatura de 11.5 [7] (usando el método de Metzner y Otto), es el existente en el volumen barrido por las cuchillas, i.e. K_s=11.8. Por lo que se tiene una discrepancia de sólo el 2.6%. Estos resultados sugieren que, para el caso de una turbina Rushton, el volumen efectivo para el cálculo directo de K_s a partir de simulaciones de flujo no newtoniano, sin requerir de datos de potencia de fluido newtoniano, es el volumen barrido por las cuchillas del impulsor.

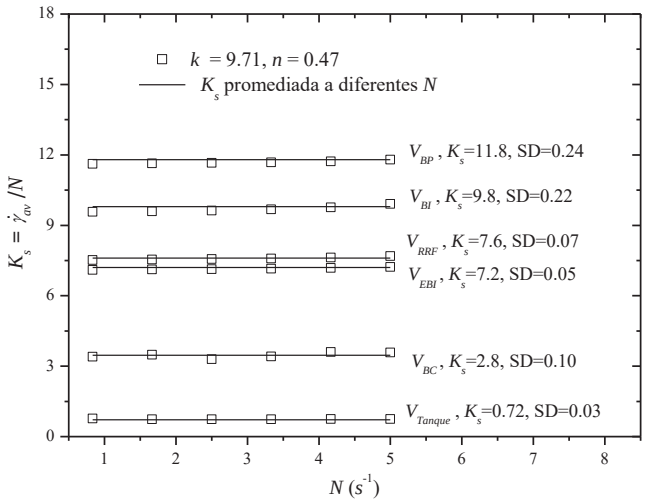


Fig. 5. K_s en función de N evaluada en las diferentes regiones definidas en la Fig. 3.

En las Figs. 6 y 7 se grafican los valores locales de K_s normalizados con los valores máximos de K_s (K_{s_max}), i.e., $K_s^* = K_s/K_{s_max}$, a cada velocidad de agitación N. Estos valores fueron evaluados radialmente a partir del centro de la cuchilla del impulsor hasta la pared del tanque (Fig. 6) y axialmente desde el fondo del tanque (pasando a través de la punta de la cuchilla) hasta la interfase líquido-gas (Fig. 7). R es el radio del impulsor. La trayectoria de los valores evaluados seguida se muestra en cada figura en el impulsor. Nuevamente puede verse que los valores locales de K_s evaluados en cada posición son prácticamente independientes de N, lo cual indica que los valores locales de la tasa de corte también varían linealmente con la velocidad de agitación N.

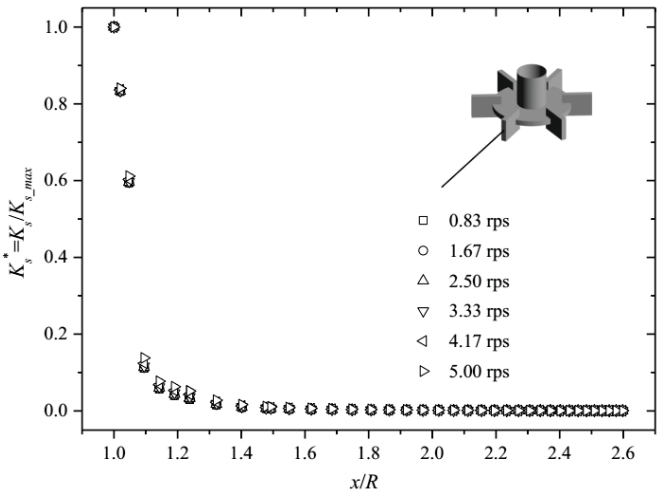


Fig. 6. K_s locales normalizados en función de la coordenada radial.

Se observa también en las Figs. 6 y 7 que los valores de K_s decaen exponencialmente con respecto a la distancia (axial o radial) del impulsor, lo cual es similar a lo reportado previamente en la literatura [9]. Los valores máximos de Ks (i.e. $K_s^* = 1$) se encuentran extremadamente localizados en la punta del impulsor. Esto significa que los valores altos de la tasa de corte se encuentran en una región muy cercana a las cuchillas, por lo que para que cada elemento de fluido experimente altos valores de corte debe pasar a través de la región cercana al volumen barrido por el impulsor.

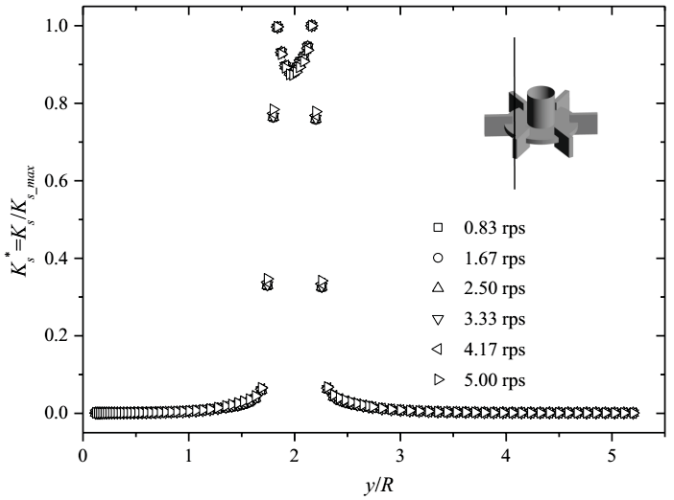


Fig. 7. K_s normalizados en función de la coordenada axial.

IV. Conclusiones

Se realizó una investigación numérica para encontrar el volumen efectivo sobre el que se debe evaluar la constante de Metzner y Otto para una turbina Rushton con el fin de calcularla directamente de las simulaciones de flujo no newtoniano adelgazante, esto sin la necesidad de usar datos de potencia de fluido newtoniano. El estudio se realizó en un tanque desprovisto de bafles y usando el software comercial Fluent 15.0. Los resultados numéricos se validaron con mediciones de potencia y usando datos reportados en la literatura. Se encontró que el volumen barrido por las cuchillas de la turbina Rushton podría ser considerada como la región apropiada para el cálculo directo de la constante de Metzner y Otto a partir de simulaciones de flujo no newtoniano adelgazante. Los resultados obtenidos en este trabajo pueden ser útiles para la caracterización del consumo de potencia en fluidos no newtonianos de nuevos impulsores o de impulsores modificados operando en plantas industriales.

Referencias

[1] J. Wu, L. J. Graham, and N. Noui Mehidi, “Estimation of agitator flow shear rate”, AIChE journal, vol. 52, no. 7, pp. 2323-2332, July 2006.

[2] A.B. Metzner, and R. E. Otto, “Agitation of non-Newtonian fluids”, AIChE journal, vol. 3, no. 1, pp. 3-10, March 1957.

[3] P. J. Carreau, R. P. Chhabra y J. Cheng. “Effect of Rheological Properties on Power Consumption with Helical Ribbon Agitators”, AIChE journal, vol. 39, no. 9, pp. 1421-1430, 1993.

[4] S. Hiraoka, I. Yamada y K. Mizoguchi, “Two dimensional model analysis of flow behaviour of highly viscous non-newton-in a fluid in agitated vessel with paddle impeller”, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 12, no. 1, pp. 56-62, 1979.

[5] G. Biardi, M. Dente, F. Losco, S. Gordini y G. Antolini, “Theoretical approach to compute power-consumption in viscous mixers”, Quaderni dell Ingegnere Chimico Italiano, vol. 12, no. 4, pp. 125-131, 1976.

[6] R. W. Williams, “Determination of viscometric data from the Brookfield RVT viscometer”, Rheologica Acta, vol. 18, no. 3, pp. 345-359, 1979.

[7] A. P. H. Skelland, “Mixing and agitation of non-Newtonian fluids”, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, Chap 7, pp. 179-209, 1983.

[8] R. Ramírez-Gómez, D. García-Cortés, G. Martínez de Jesús. M. M. González Brambila. A. Alonso, S. A. Martínez-Delgadillo, J. Ramírez-Muñoz, “Performance Evaluation of Two High-Shear Impellers in an Unbaffled Stirred Tank”, Chemical Engineering & Technology, vol. 38 no. 9, pp. 1519-1529, 2015.

[9] C. Torrez y C. André, “Power Consumption of a Rushton Turbine Mixing Viscous Newtonian and Shear-thinning Fluids: Comparison between Experimental and Numerical Results”, Chemical engineering & technology, vol. 21 no. 7, pp. 599-604, 1998.

Eficiencia energética sector mueblero "Grupo Tandemex S.A DE C.V"

J. A. Pérez Juárez
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
japerezj@ipn.com

***Resumen*— Grupo Tandemex S.A de C.V, es una empresa que fabrica muebles para oficina, hotelería y restaurantes. En el proceso de fabricación se utiliza una serie de herramientas y maquinaria para el proceso de corte, lijado y pulido de la madera. La empresa tiene un contrato de suministro de energía eléctrica con la Comisión Federal de Electricidad (CFE), en tarifa HM (tarifa eléctrica horaria para servicio general en media tensión, con demanda de 100 kW o más) suministrada a un transformador con capacidad de 500 kVA, con una tensión de utilización de 220/127 Volts, se factura en base en la demanda contratada en periodos punta, intermedio y base.**

El consumo de la energía eléctrica total en la empresa antes de realizar el diagnóstico de eficiencia energética fue de 1 520,100 kWh/año, demanda de 299 kW, una facturación de $3 566,975 al año, un factor de potencia de 78%, lo que tiene como efecto un penalización por parte de la CFE por estar abajo del 90%. Este consumo eléctrico se presenta en los sistemas de fuerza (motores eléctricos), cómputo, iluminación y misceláneos.

Al evaluar cada sistema consumidor de energía se detectaron oportunidades de ahorro que fueron implementadas para obtener beneficios en el consumo de 35,542 kWh/año, demanda de 21 kW, económicos de $153,572 al año y una disminución de emisiones equivalente a la atmósfera de 23 tonCO_2/año.

En el sistema de iluminación se remplazaron las luminarias actuales por luminarias de alta eficiencia de tecnología led, los motores eléctricos estándar por motores de alta eficiencia Premium, así mismo se implementarán estrategias con nuevas prácticas operativas, concientización al personal y capacitación dentro de la empresa.

Keywords— *Eficiencia, Energética, Ahorro, Demanda.*

I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se enfoca a la elaboración de una propuesta de reducción de consumo eléctrico de una empresa fabricante de muebles, mediante una estrategia de optimización del desempeño energético en los sistemas consumidores de energía.

En el estudio realizado se tomaron en cuenta los principales consumidores de energía eléctrica ya que por la producción que la empresa realiza impacta directamente en el comportamiento del consumo energético.

Para la empresa el caso de estudio es muy importante ofrecer productos amigables con el medio ambiente, por lo que es relevante conocer la cantidad de emisiones de CO_2 conocidas como Gases de Efecto Invernadero (GEI) que se generan por la fabricación de sus productos y con ello crear estrategias para su reducción.

Se necesita una nueva revolución industrial para lograr la seguridad energética y reducir las emisiones de GEI con la eficiencia energética y la producción de energía de baja emisión. En la actualidad, a escala mundial, hay un desajuste entre el énfasis del crecimiento económico y la necesidad de reducir las emisiones consiguiendo un uso sostenible de los recursos [1].

La industria contribuye directa e indirectamente (a través de la electricidad consumida) con aproximadamente el 37% de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial, de los cuales más del 80% es de uso energético, a pesar de ello, la industria ha mejorado continuamente su eficiencia energética en las últimas décadas. En un futuro próximo, la eficiencia energética será potencialmente uno de los medios más importantes y rentables para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero de la industria [2].

La eficiencia energética es una práctica empleada durante el uso de energía con el objetivo de reducir el consumo de energía. Los individuos y las organizaciones que son consumidores directos de la energía pueden reducir el consumo energético para disminuir costos y promover la sustentabilidad de su negocio. Entre las preocupaciones actuales está el ahorro de energía y el efecto medioambiental de la generación de energía eléctrica, principalmente en paises como el nuestro cuyo mayor porcentaje de generación es termicio, por ende tiene costo alto.

La Eficiencia Energética es el conjunto de acciones que permiten optimizar la relación entre la cantidad de energía consumida y los productos y servicios finales obtenidos, lo cual

se puede lograr a través de la implementación de mejores hábitos de consumo e inversiones a nivel tecnológico[3].

Una de las herramientas más importantes para lograr los objetivos en el proceso, producto y servicio de la empresa es el Diagnóstico de Eficiencia Energética, que permite fomentar el ahorro de materias primas, energía y emisiones, desde la extracción de la materia prima hasta la disposición final; se elabora de acuerdo a las necesidades de la empresa y por lo tanto depende tanto el interés del cliente hacia una o más de los temas principales y de la experiencia de los asesores, para determinar el potencial de cada una de las acciones en la empresa.

En julio de 2015 se concretó acuerdo de colaboración para el desarrollo del presente proyecto, cuyo objetivo es el desarrollar un Diagnóstico de Eficiencia Energética, mediante el cual:

- Se evalúe la operación y el estado actual de la empresa, considerando los procesos, sistemas y equipos en las áreas que representen un alto consumo energía eléctrica y térmica para determinar una línea base de consumos y generación, así mismo se determinaran las mejoras en los procesos debido a la aplicación de acciones o medidas derivadas de la aplicación de la metodología de Producción más Limpia.
- Se detecten las áreas de oportunidad utilizando el principio de Pareto (80/20), realizando acciones que permitan la comprensión de los problemas que se identifiquen; y, dichas acciones, se tomarán como base de cálculo para el desarrollo de las oportunidades detectadas en las áreas.
- Se identifiquen y evalúen las principales oportunidades de ahorro en la empresa mediante la aplicación de la metodología de Producción más Limpia, las cuales al implantarse repercutirán en beneficios ambientales, económicos y de seguridad, así como en la mejora de las buenas prácticas operativas para la planta.

La empresa Grupo Tandemex ubicada en norte 65 industrial vallejo delegación Azcapotzalco es una empresa dedicada a la fabricación de muebles para oficina así como para hotelería y restaurantes. La empresa muestra un gran número de mobiliario que son exportados principalmente a las costas de la república mexicana así como el centro, Ver Figura 1.

Figura 1. Vista de la empresa Grupo Tandemex



La empresa está constituida por 6 naves industriales, en la primera nave se almacena y se quitan los residuos de la madera, en la segunda nave se corta y se moldea la madera conforma al pedido que se va a realizar, en la tercera nave se lija la madera y se pule para obtener un material limpio y libre de residuos, posteriormente pasan a un proceso donde se barnizan las partes ya cortadas y se ensamblan para poder obtener un producto conforme a especificaciones, de ahí pasan a la nave de producto terminado donde las partes de producto son revisadas minuciosamente por control de calidad, y por último se pasan al área de empaque para su distribución y entrega final, Ver Figura 2.

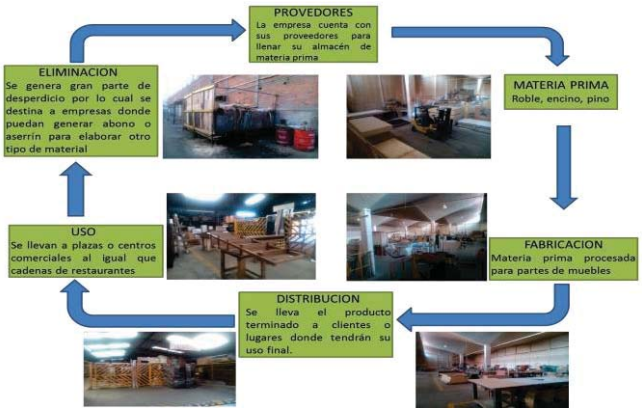
Figura 2. Area de produccón



Grupo Tnademex, cuentan con un estricto control de calidad, por lo cual los muebles elaborados deben de estar en excelencia, el problema q enfrenta esta empresa es el desperdicio del material q utilizan ya que principalmente es madera.

La empresa tiene un gran crecimiento dentro de su producción así como un gran prestigio en la parte empresarial por lo cual la empresa está encaminada a ser una empresa limpia y tener un mejor cuidado en su producción. Ver figura 3.

Figura 3. Diagrama de producción de la empresa



II. METODOLOGÍA.

El desarrollo de este estudio se basa en mediciones eléctricas realizadas en campo así como levantamiento de equipos consumidores de energía cabe mencionar que dichos levantamientos se realizaron con recorridos en la planta para corroborar los datos proporcionados por la empresa fueran correctos.

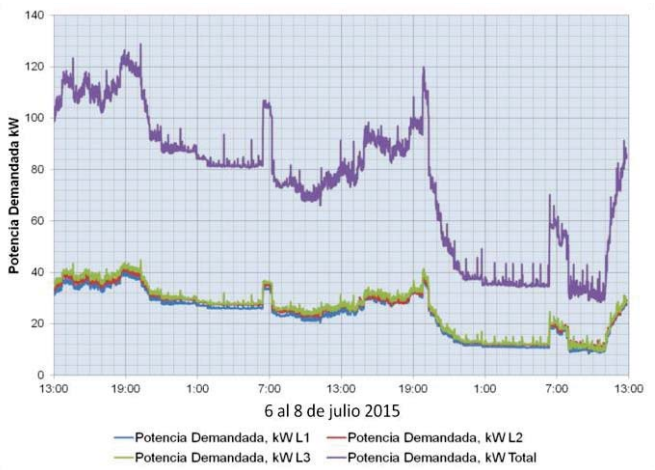
La empresa tiene un contrato de suministro de energía eléctrica con la Comisión Federal de Electricidad (CFE), en tarifa HM (tarifa eléctrica horaria para servicio general en media tensión, con demanda de 100 kW o más) y es enviada a un transformador con capacidad de 500 kVA, a una tensión de 220/127 Volts entre fases y se factura en base en la demanda contratada en periodos punta, intermedio y base.

Durante el diagnostico se realizaron mediciones continuas con un analizador de redes trifásico en el Transformador eléctrico de 500 kVA, obteniendo así el siguiente resultado y su respectivo análisis.

A. Demanda Eléctrica.

La siguiente gráfica, muestra la potencia eléctrica demandada en kilowatts (kW), que presentan las siguientes características: se comienzan las labores a las 6:30 Hrs. con una demanda base promedio de 35 kW hasta llegar a 128 kW a las 20:00 hrs., después de esta hora la empresa deja de laborar en hora extras, en este punto comienza a decrecer hasta un valor de 38 kW aproximadamente hasta las 23:00 Hrs. Por la noche se observa una demanda promedio de 35kW, debido a la iluminación nocturna. Ver grafica 1

Grafica 1. Potencia Demandada en kW



El consumo de la energía eléctrica total en la empresa antes de realizar el diagnóstico de eficiencia energética fue de 1 520,100 kWh/año, demanda de 299 kW, una facturación de $3 566,975 al año, un factor de potencia de 78%, lo que tiene como efecto un penalización por parte de la CFE por estar abajo del 90%.

III. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para obtener mejores acciones de eficiencia energética se realizó un estudio que satisficiera los aspectos económicos y ambientales, en este sentido se realizó un levantamiento de datos de los sistemas consumidores de energía para obtener un balance total de consumo energético. Cabe mencionar que se encontraron una serie de estrategias para la disminución de energía eléctrica, que en su mayoría corresponden al cambio tecnológico de los sistemas de motores e iluminación, sistema de cómputo y buenas prácticas en el área laboral.

A. Sistema de Iluminación.

En el sistema de iluminación se remplazaron las luminarias actuales por luminarias de alta eficiencia de tecnología led. En este sistema, se está utilizando aproximadamente 136 657kWh/año de consumo. Al implementar las oportunidades de ahorro planteadas en el sistema de iluminación se tendrán beneficios económicos y ambientales de 125 939 kWh/año.

La estandarización de luminarias es una parte importante para un adecuado mantenimiento que nos permite disminuir los tipos y cantidades de luminarias que deben estar dentro de un área de trabajo, así podremos reducir el costo por alto inventario.

Al estandarizar las lámparas actuales con tecnología T12, por lámparas led que proporcionen la misma intensidad de luz, se obtendría una disminución en el consumo y demanda eléctrica, lo que repercute en beneficios ambientales, económicos y de confort. Ver figura 3.

Figura 3. Sistema de iluminación de la empresa.



B. Sistema de computo.

Se realizaron medidas de ahorro sin inversión ya que el consumo actual del sistema de cómputo es de 4 854 kWh/año al implementar estas medidas como son: modo ahorrador en computadoras, apagar equipos después de terminar las labores de trabajo, apagar el monitor si no se ocupa, se tendrá un ahorro de 4 285 kWh/año, cabe mencionar que esto se logra concientizando al personal de oficinas o que esté a cargo de un equipo de cómputo para poder así disminuir el consumo. Ver figura 4.

Figura 4. Sistema de cómputo de la empresa.



C. *Sistema de fuerza (motores eléctricos).*

En el sistema de fuerza los motores eléctricos estándar de la empresa generaban un consumo de 468 760 kWh/año esto tenía como consecuencia que existieran daños en los motores por excesivo trabajo, acumulación de residuos de madera (aserrín), así como fallas, por lo anterior la empresa se ve obligada a tomar otras medidas de producción al no utilizar sus máquinas a toda su capacidad y no obtener su producción al 100%, Ver Figura 4.

Al remplazar estos motores estándar por motores de alta eficiencia se tendrá una reducción de consumo de 444 504 kWh/año, de igual manera aplicar un programa de mantenimiento preventivo y correctivo para su uso. En la industria podemos encontrar motores de alta eficiencia los cuales se pueden acoplar a las máquinas que los usan de igual manera se puede realizar un estudio de cargas para así poder reducir consumo eléctrico. Ver figura 4.

Figura 4. Sistema de fuerza en la empresa.

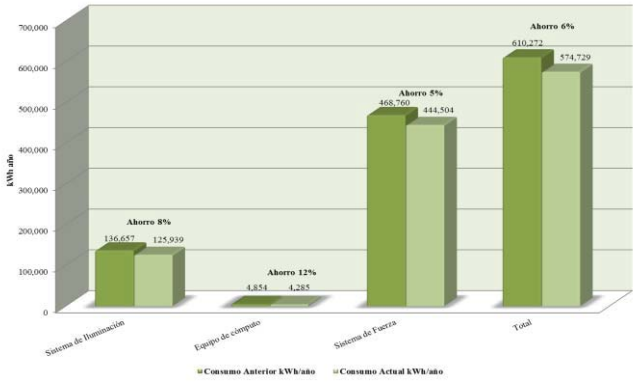


IV. CONCLUSIONES

Durante la realización del estudio se determinó la aplicación de la eficiencia energética es eficaz para la identificación de oportunidades de mejora de ahorro de energía dentro de las empresas; logrando identificar opciones de mejora que repercuten positivamente en la reducción de los costos operativos en general y consumos de energía.

Las Oportunidades de ahorro de energía identificadas por el están enfocadas tanto en oportunidades de Buenas Prácticas por el personal, como de cambio tecnológico; esto no debe interpretarse como oportunidades incosteables; por el contrario, se demuestra que en la mayoría de los casos, la inversión es accesible comparada con los ahorros que estas oportunidades pueden generar. El consumo actual de la empresa fue de 3 566 975 kWh/año, al implementar las oportunidades de ahorro se tendrá un ahorro de 35 542 kWh/año con un emisiones a la atmosfera de 23 tonCO_2/año. Los beneficios económicos se calcularon de acuerdo a la tarifa eléctrica contratada por la empresa en cuestión (tarifa horaria HM de la Comisión Federal de Electricidad) y al costo de energía del mes de julio de 2015. La gráfica 2, muestra los parámetros del consumo actual comparados con los del consumo esperado así se podrá conocer el porcentaje que tendremos de ahorro al implementar las oportunidades.

Grafica 2. Resultados de ahorros de consumos eléctricos.



V. REFERENCIAS

[1] D. Sugden, J. Webb, and A. Kerr, “Climate change, sustainability and the need for a new industrial revolution in Scotland,” *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinburgh*, vol. 103, no. 2, pp. 125–132, 2013.

[2] E. Worrell, L. Bernstein, J. Roy, L. Price, and J. Harnisch, “Industrial energy efficiency and climate change mitigation,” *Energy Effic.*, vol. 2, no. 2, pp. 109–123, 2009.

[3] DOF, “Ley General de Cambio Climático,” *D. Of. la Fed.*, pp. 1–44, 2012.

[4] SEMARNAT, “Registro Nacional de Emisiones,” pp. 18–20, 2017.

[5] “Referencias Cifras claves del clima Francia y Mundo,” *Paris 2015 Un Clim. Chang. Conf. COP 21. C.*, 2016.

Diagnóstico de eficiencia energética en una empresa manufacturera de electrodos revestidos

J.B. López Iñiguez
Departamento de Ingeniería de Energía
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
jblopez@ipn.mx

L.F Chávez Rangel
Departamento de Ingeniería de Energía
Centro Mexicano para la Producción más Limpia
Instituto Politécnico Nacional
Ciudad de México, México
lchavezr@ipn.mx

***Resumen*—La empresa evaluada es líder mundial en el diseño, desarrollo y manufactura de electrodos revestidos para soldadura, contando con una variedad mayor de 60 productos. En el presente se analizó el uso de la energía eléctrica con lo cual se determinaron oportunidades de ahorro. El consumo facturado de agosto 2014 a julio 2015, fue de 3´585,863 kWh/año. El costo anual fue de $3´734,905 por consumo, considerando el costo ponderado de la tarifa HM para el mes de julio de 2015 es de $1.0415 kWh (Incluye IVA). El consumo recae en cuatro transformadores TR1-2000 kVA, TR2-500 kVA, TR3-1500 kVA y TR4-500 kVA que abastecen los requerimientos de energía en el área de proceso, laboratorios, equipo de oficina, iluminación, aire acondicionado, aire comprimido, fuerza, etcétera.**

El consumo de electricidad se distribuye así: el sistema de fuerza (motores) con el 79%, el aire comprimido (10%), iluminación (8%), aire acondicionado (2%) y misceláneos (equipos de oficina, ventilador, cafetera, hornos de microondas, entre otros). El ahorro potencial es de 128,496 kWh/año, equivalente al 6% del consumo actual.

Las áreas potenciales de ahorro para reducir el consumo energético en el que se enfocaron los esfuerzos son el sistema de fuerza, aire comprimido e iluminación. En las áreas evaluadas se realizó un intenso trabajo en campo que implicó una observación detallada de los procesos y de las prácticas de manufactura a fin de comprender cada proceso en su conjunto y en su especificidad. Las observaciones realizadas por el equipo de trabajo llevaron a identificar ciertos aspectos en los que se requirió de mayor información, además de las observaciones recabadas.

Del diagnóstico se concluye que se puede obtener ahorros sin necesidad de inversión, reflejado de forma inmediata en el siguiente periodo de facturación, permitiendo con esto la capitalización para la implantación de las medidas que requieren inversión.

***Keywords*—Energía, Consumo, Ahorro, Diagnostico Inversión.**

I. INTRODUCCIÓN

El Centro Mexicano para la Producción Más Limpia (CMPL), se estableció en diciembre de 1995 en el Instituto Politécnico Nacional, como parte del Proyecto Mundial de la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI) y el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), organismos que han sumado esfuerzos para introducir el concepto de Producción Más Limpia (P+L) en países en vías de desarrollo. El CMPL es sustentado por el Instituto Politécnico Nacional (IPN).

La Producción Más Limpia (P+L) es definida como la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva integrada a los procesos, productos y servicios, para aumentar la eficiencia global y reducir los riesgos para los seres humanos y el medio ambiente.

Una de las herramientas más importantes para lograr los objetivos de la Producción Más Limpia en el proceso, producto y servicio de la empresa es el Diagnóstico de Producción Más Limpia, que permite fomentar el ahorro de materias primas y energía, la eliminación de materias primas tóxicas y la reducción en cantidades y toxicidad de desechos y emisiones, desde la extracción de la materia prima hasta la disposición final; se elabora de acuerdo a las necesidades de la empresa y por lo tanto depende tanto el interés del cliente hacia una o más de los temas principales y de la experiencia de los asesores, para determinar el potencial de cada una de las acciones en la empresa.

En el mes de mayo de 2014 se realizó una primera visita técnica de reconocimiento en la empresa, gracias al apoyo del Ing. Fernando Bazán Ponce; y posteriormente continuaron las gestiones internas por conducto del Ing. Roque Sánchez De Lucio, hasta concretar en el mes de junio de 2015 el acuerdo de colaboración para el desarrollo del presente proyecto, cuyo objetivo es el desarrollar un Diagnóstico de Producción más Limpia, mediante el cual:

- Se evaluó la operación y el estado actual de la empresa, considerando los procesos, sistemas y equipos en las áreas que representen un alto consumo de: materia prima e insumos; agua potable, agua tratada, energía eléctrica y térmica, químicos, además de aquellas donde se tenga una alta tasa de producción de residuos (municipales o de manejo especial) para determinar una línea base de consumos y generación, para determinar las mejoras en los procesos debido a la aplicación de acciones o medidas derivadas de la aplicación de la metodología de Producción más Limpia.

- Se elaboren los índices de desempeño para cuantificar y clasificar numéricamente el desempeño ambiental, hidráulico, energético y de costos de la empresa en general y de los procesos donde se detecten áreas de oportunidad de mejora.
- Se detecten las áreas de oportunidad utilizando el principio de Pareto (80/20), realizando acciones que permitan la comprensión de los problemas que se identifiquen; y, dichas acciones, se tomarán como base de cálculo para el desarrollo de las oportunidades detectadas en las áreas.
- Se identifiquen y evalúen las principales oportunidades de ahorro en la empresa mediante la aplicación de la metodología de Producción más Limpia, las cuales al implantarse repercutirán en beneficios ambientales, económicos y de seguridad, así como en la mejora de las buenas prácticas operativas para la planta.

II. Resultados

A. *Base de calculo*

La empresa tiene una población promedio total de 417 personas; de éstas, 384 son empleados fijos, el personal restante corresponde a personal de vigilancia e intendencia y 20 personas son población flotante (proveedores y visitas diarias).

El personal fijo administrativo labora un promedio de 8 horas en oficina de lunes a viernes, el personal operativo labora en turnos de 12 horas (de 6 a 18 h) de lunes a viernes y cuando la producción lo requiere labora días sábados un turno, el personal de vigilancia labora en turnos de 12 x 12 horas, la estancia del personal flotante no es continua y el número de horas que permanecen dentro de la empresa es variable.

B. *Energía*

La demanda eléctrica promedio en la empresa para un día laborable es de 128.12 kW, el consumo total anual facturado de agosto 2014 a julio 2015, fue de 3´585,863 kWh/año. El costo anual equivalente fue de aproximadamente de $3´734,905 por consumo en tarifa HM, considerando que el costo ponderado de la tarifa HM para el mes de julio de 2015 es de $1.0415 kWh (Incluye IVA). El consumo medido por el equipo del CMPL para el mes de julio del 2015 fue de 324 630 KWh, siendo muy próximo al reporte de energía suministrado por la empresa para el mismo mes y año (3´895,561 kWh/año).

El mayor consumidor de electricidad en la empresa es el sistema de fuerza (motores eléctricos) con el 79%, seguido del aire comprimido (10%), iluminación (8%), aire acondicionado (2%) y misceláneos (equipos de oficina, ventilador, cafetera, hornos de microondas, entre otros). El ahorro potencial en energía eléctrica es de 128,496 kWh/años, equivalente al 6% del consumo actual.

La empresa cuenta con 15 hornos de secado de diferentes capacidades, una tina de salmuera, un comedor y un calentador de agua de regaderas, mismas que utilizan gas natural para su funcionamiento. La capacidad total instalada es de 28´840,000 BTU/h, cuyo uso se distribuye en el área de convencionales (63.80% del total), área de especiales (28.43%), área de aluminio (6.93%) y el consumo empleado para servicios generales (regaderas y cocina) con un 0.84%.

III. Indices de Desempeño

Son un indicativo fiel de la eficiencia de la producción, ya que indican la cantidad de insumo requerido para producir una unidad de producto; además son una ayuda para determinar los potenciales de ahorro.

Recordando la premisa de “lo que no se puede medir, no se puede controlar”, es de suma importancia medir los índices para controlar el proceso y hacerlo más eficiente. En esta sección se presentan los índices más importantes, aunque no son los únicos, ya que dependiendo de la instrumentación y el tipo de control se puede obtener índices más específicos.

A. *Índice energético eléctrico*

Indica la cantidad de energía eléctrica requerida para producir una unidad de producto, en este caso se emplea una unidad de producto terminado (kg de electrodo), además que se calcula el índice de energía consumida por empleado durante este periodo. La Tabla 1 muestra el índice energético eléctrico que relaciona el consumo de la empresa, el número de personas y el producto terminado (electrodos).

Tabla 1 Índice energético eléctrico

Índices Eléctricos		
2015	***kWh/persona***	***kWh/kg electrodo***
Enero	4 505.89	0.204
Febrero	4 208.33	0.211
Marzo	4 316.25	0.206
Abril	4 751.94	0.212
Mayo	4 505.81	0.212
Junio	4 321.66	0.207
Promedio	4 268.33	0.209

Si bien sería de esperar que el comportamiento de estos índices fuera inversamente proporcional uno del otro; es decir, si se incrementa el índice para la energía consumida por persona, aparentemente disminuiría el índice del consumo de energía por kg de producto; sin embargo, esto no es necesariamente cierto; ya que se entiende que existen equipos que independientemente de la producción, siguen operando u operan en una mínima proporción.

B. *Indices energéticos térmicos*

El índice energético de combustible, indica la cantidad de energía térmica requerida para producir una unidad de producto (kg de electrodo).

La Tabla 2 muestra el índice energético térmico que relaciona el consumo de gas natural en la empresa con el producto terminado (kg de electrodo).

Tabla 2 Índice energético térmico

Índice energético térmico	
2015	kJ/kg electrodo
Enero	1 643.84
Febrero	1 660.64
Marzo	1 641.85
Abril	1 808.11
Mayo	1 989.22
Junio	1 613.61
Promedio	1 726.20

IV. Costos de los insumos

Los costos para insumos que son consumidos en la empresa son extraídos de las fuentes oficiales y propias.

A. *Gas natural*

Los costos del gas natural se calculan mensualmente para cada una de las zonas de tarifas definidas por la Comisión Reguladora de Energía (CRE).

Tabla 3 Costo mensual del gas natural

ID	*Mes*	*Consumo GJ*	*Importe Total $*
1	Agosto	2,997.86	202,483.17
2	Septiembre	2,259.58	193,738.00
3	Octubre	2,086.52	191,013.39
4	Noviembre	2,588.42	219,039.43
5	Diciembre	1,335.95	140,646.70
6	Enero	2,636.87	219,933.69
7	Febrero	2,515.72	199,281.47
8	Marzo	2,600.80	208,284.70
9	Abril	2,496.49	177,631.38
10	Mayo	3,139.15	208,705.98
11	Junio	2,624.60	193,334.52
Año		27,282	2,154,092
Promedio		2,273	179,508

En la Tabla 3 se muestran los costos mensuales para este combustible durante el periodo agosto 2014 – junio 2015 y además se puede observar un consumo promedio por mes de 2,273 GJ, lo que equivale a una facturación promedio mensual de $179,508.

Con base en lo anterior, se estima que el consumo en base anual para el gas natural es igual a 27,282 GJ, con un costo de $ 2’154,092.

B. *Energía eléctrica*

La empresa tiene contrato con la Comisión Federal de Electricidad (CFE) que le suministra la energía eléctrica a un voltaje de 23 000 V (denominado subtransmisión).

La tarifa eléctrica que aplica la CFE a la empresa es HM en la región centro, la cual tiene una cuota aplicable por horario, separando en Horario base, media y punta. A fin de hacer el cálculo del costo ponderado del kWh se obtienen los datos de la CFE para la región centro, en el mes de julio del 2015, siendo: $188.67 por kW, $1.8143 kWh Punta, $0.8527 kWh Intermedia y $0.7129 kWh Base.

El costo ponderado obtenido para tarifa HM región centro mes de julio de 2015 fue de $1.0415 kWh (incluye IVA). Este costo fue aplicado para el cálculo de beneficios económicos para cada oportunidad de ahorro de energía eléctrica.

V. Aspectos ambientales

A. *Consumo de combustibles*

Estos coeficientes son los que se utilizan para determinar la disminución de los Gases de Efecto Invernadero (GEI), en las oportunidades de ahorro de energía eléctrica y térmica para las instalaciones.

El utilizar combustibles fósiles tiene como resultado la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente CO2, por tal motivo en el presente documento se calcula, junto con la disminución del consumo de combustibles, la disminución de los GEI.

Los factores de la Tabla 4 fueron recopilados del “Libro de Trabajo (Volumen 2), Directrices del IPCC para los Inventarios de Gases de Efecto Invernadero, 1996” de Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Para un cálculo más preciso es necesario obtener la composición del gas natural seco y su poder calorífico mensual para calcular el coeficiente de emisión de CO2 para este combustible en específico.

Tabla 4 Factores para calcular los GEI

Combustible	*Coeficiente de Emisión de CO2*	
	tCO_2/TJ	*$tCO_2/Gcal$*
Gas natural	53.79	0.2252

B. *Consumo de electricidad*

El factor de emisión de electricidad que se emplea para la estimación de emisiones de gases efecto invernadero (provenientes de uso de electricidad comprada) varía cada año de acuerdo a la mezcla de combustibles empleados en la generación de electricidad que se compra al Sistema Eléctrico Nacional (SEN).

La estructura del sistema eléctrico en México está compuesta por dos sectores, el público y el privado. El sector público lo integran la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y los productores independientes de energía (PIE). El sector privado agrupa las modalidades de cogeneración, autoabastecimiento, usos propios y exportaciones. Para fines de los factores de emisión estimados en este documento y conforme a las metodologías empleadas para su cálculo, sólo se considera la electricidad entregada a la red, es decir, en el caso del sector privado, se referirá únicamente a los excedentes entregados a CFE.

Los factores de emisión de electricidad se basan tanto en la metodología de la Asociación de Técnicos y Profesionistas en Aplicación Energética (ATPAE[1]) como en la Metodología Consolidada Aprobada por la Junta Ejecutiva del Mecanismo para el Desarrollo Limpio “ACM0002”; obteniendo la Tabla 5.

[1] http://www.geimexico.org/factor.html

Tabla 5 Factores de emisión de GEI para la electricidad

Año	*Factor de emisión de electricidad promedio [tCO2eq/MWh]*
2000	0.6043
2001	0.6188
2002	0.6046
2003	0.608
2004	0.5484
2005	0.5557
2006	0.5283
2007	0.5208
2008	0.4698
2009	0.5057
2010	0.4946
2011	0.5002
2012	0.5165

VI. OPORTUNIDADES DE EFICIENCIA ENERGETICA

Las oportunidades son medidas de ahorros en las cuales se evaluó y cuantificó técnica, económica y ambientalmente lo que implica su aplicación. Las recomendaciones son medidas en las cuales no necesariamente se puede obtener un beneficio económico o ambiental de manera directa, pero que si contribuyen a incrementar los programas de seguridad y/o de mejora organizacional.

A. Optimizar el sistema de iluminación

1) Recomendación

Optimizar el sistema de Iluminación, a través del reemplazo de las lámparas no eficientes por lámparas de alta eficiencia y disminuir el uso inapropiado del sistema de iluminación por medio de implantación de controles automáticos, concientización del personal y el uso de buenas prácticas operativas. En el sistema de control se puede también utilizar un temporizador para seccionar luminarias por área y evitar picos de corriente causados por la iluminación.

2) Potencial de ahorro de energía eléctrica

De reemplazarse las lámparas actuales por las lámparas eficientes y de disminuir el uso inapropiado del sistema de iluminación, se tienen los siguientes resultados.

Para lograr ahorros de Energía Eléctrica se identificó que la iluminación exterior se puede mejorar y esa mejora lograría ahorros energético, económico y ambiental que representativamente impactarán sobre un porcentaje de 0.42% del consumo total de energía eléctrica.

El consumo de energía estimado de la iluminación exterior calculado a partir de las horas de operación y el consumo por luminaria es de 70,518 kWh/año, lo que equivale a un consumo promedio mensual de 5, 876 kWh o una demanda de 16.1 KW durante un tiempo promedio de 12 h durante la noche de forma constante los 365 días del año por la operación de la iluminación exterior, de las potencias individuales de cada luminario el ahorro esperado es de un 78% debido al cambio uno a uno por tecnología LED, en estas condiciones el ahorro neto por iluminación exterior será de 55,188 kWh/año.

3) Beneficio económico

Se determina al sumar los beneficios por el ahorro en el costo por Consumo más el costo por la Demanda; es decir:

Beneficio económico: (55,188 kWh) x ($1.0415) + (12.6 kW) x (12 meses) x ($218.85) = 90,573 $/año

Tomando como base de cálculo el costo de la energía[2] en el periodo analizado. Este beneficio económico permitiría amortizar la Inversión que se necesita para la sustitución de los luminarios y cuya eficiencia en operación da soporte a este proyecto de mejora; adicionalmente se espera un beneficio ambiental con una reducción aproximada de 28 tCO2eq, mismos que dejarán de emitirse a la atmósfera, sin tener que sembrar ni un solo árbol para emplearse como sumidero de carbono.

4) Inversión

La inversión es de alrededor de $64,960 IVA incluido, la cual sólo se está considerando para hacer la sustitución de las luminarias uno a uno.

5) Periodo simple de recuperación de la inversión

El periodo de recuperación de la inversión es de 0.7 años, debido a que la inversión requerida es dividida entre el ahorro económico esperado.

6) Disminución de CO_{2EQ}

El ahorro de energía de 55,188 kWh/año, que se lograría al implementar esta oportunidad, representaría también una disminución en las emisiones de CO_{2eq} por generación de electricidad equivalente a 28 tCO_{2eq}/año.

Tabla 6 Resumen de iluminación

Disminución en Consumo	55,188 kWh/año
Disminución en Demanda	12.6 kW
Reducción de GEI	28 tCO2eq/año
Ahorro económico	90,573 $/año
Inversión	$ 64,960
PSRI	0.7 años

B. Optimizar el sistema de aire acondicionado

1) Recomendación

Se propone instalar equipos de aire acondicionado ecológico y con sello FIDE ya que estos equipos cumplen directa o indirectamente en el ahorro de energía eléctrica, el sello FIDE garantiza que son equipos de alta eficiencia energética, o de características tales que le permitan el ahorro de energía eléctrica.

2) Potencial de ahorro de energía electrica

Consumo (kWh/año) actual= Demanda (kW) actual x Horas/día x Días al año

Consumo (kWh/año) actual= 171.59 kW x 2 h/día x 157 días/año = 58,438 kWh/año

Consumo (kWh/año) actual site= 2.70 kW x 24 h/día x 365 días/año = 23,652 kWh/año

Consumo (kWh/año) actual= 82,090 kWh/año TOTAL

Costo por consumo actual = Consumo (kWh/año) actual x Costo ponderado kWh (con IVA)

Costo por consumo actual = 82,090 kWh/año x 1.0415 $/kWh

Costo Total = 85,496 $/año

Al aumentar la temperatura ambiente 1°C considerando que se encuentre en el rango de la temperatura confort y por lo

[2] *Datos obtenidos en la web de CFE de julio de 2015.*

tanto no creará problemas de salud al personal, se tendría un ahorro en consumo aproximadamente del 5%. Es importante mencionar que en el caso del equipo de aire acondicionado que trabaja en el site no se puede realizar esta acción debido a que por protección a los equipos, la temperatura debe ser controlada.

Consumo (kWh/año) propuesto = Consumo (kWh/año) actual - (Consumo (kWh/año) actual x 0.05) + Consumo (kWh/año) actual site
Consumo (kWh/año) propuesto = 58,438 kWh/año - (58,438 kWh/año x 0.05) + 23,652 kWh/año
Consumo (kWh/año) propuesto = 79,168 kWh/año
Costo por consumo propuesto = Consumo (kWh/año) propuesto x Costo ponderado kWh (con IVA)
Costo por consumo propuesto = 79,168 kWh/año x 1.0415 $/kWh
Costo Total = 82,453 $/año
Ahorro en consumo (kWh/año) = Consumo (kWh/año) actual - Consumo (kWh/año) propuesto
Ahorro en consumo (kWh/año) = 82,090 kWh/año – 79,168 kWh/año
Ahorro en consumo (kWh/año)= 2,922 kWh/año
Ahorro en costo = Costo por consumo actual - Costo por consumo propuesto
Ahorro en costo = 85,496 $/año – 82,453 $/año
Ahorro en costo = 3,043 $/año

3) Beneficios económicos

Los beneficios económicos por disminuir 2,922 kWh/año son iguales a 3,043 $/año, la demanda permanece constante, por lo que no hay disminución por este parámetro.

4) Inversión

La inversión es nula ya que esta oportunidad forma parte de las buenas prácticas operativas.

5) Periodo simple de recuperación de la inversión

El periodo de recuperación de la inversión es inmediato por tratarse de prácticas operativas.

6) Disminución de CO_{2EQ}

La disminución del consumo de energía eléctrica de 2,922 kWh/año, representaría una disminución en las emisiones de CO2eq por generación de electricidad equivalente a 1.90 tCO2eq/año.

Tabla 7 Resumen del sistema de aire acondicionado

Disminución en Consumo	2,922 kWh/año
Disminución en Demanda	0 kW/mes
Reducción de GEI	1.90 tCO2eq/año
Ahorro económico	3,043 $/año
Inversión	$ 0
PSRI	Inmediata

C. Optimizar el sistema de fuerza

1) Recomendación

Optimizar el sistema de fuerza con el remplazo de motores de alta eficiencia.

2) Situación propuesta

Los incrementos en el costo de los energéticos a nivel mundial, han orientado a los fabricantes de motores a construir, principalmente, motores de alta eficiencia, con rendimientos de hasta 96% y cuyo costo adicional sobre los convencionales se puede pagar rápidamente con los ahorros que se tienen en el consumo.

Una vez que se sustituyan los motores en la empresa se obtendrán nuevos valores en demanda y consumo, lo que representa un ahorro económico, ya que los motores de alta eficiencia se instalarán para operar bajo las siguientes condiciones:

Aplicación de motores de alta eficiencia del mismo tamaño: cuando el motor estándar estaba trabajando con un factor de carga entre 60 y 90 %

De sustituir los motores seleccionados por motores de alta eficiencia, se estima una reducción en el consumo de energía eléctrica de 70,402 kWh al año (7.8 % del total de la energía consumida en el inmueble) y una disminución en la demanda de 98.6 kW, lo que significa un ahorro económico de $/año 503,952.67

3) Reducción de perdidas

Para reducir las pérdidas sustituya los motores seleccionados por motores de alta eficiencia.

Ejemplo:

Sustitución del motor estándar por uno de alta eficiencia

Cálculo de PA:

Para calcular la potencia ahorrada (PA) aplique la ecuación:

PA (kW)=0.746×HP (100/E_1 -100/E2)

Dónde:

0.746= Factor de conversión de HP a kW

HP= Caballo de potencia

E1= Motor con menor eficiencia

E2= Motor con mayor eficiencia

Ejemplo del cálculo de la PA de un motor estándar de 25 HP a un motor de alta eficiencia de la misma capacidad:

PA (kW)=0.746×HP (100/E_1 -100/E2)
PA (kW)=0.746×25(100/85-100/92.4)
PA (kW)=0.746×25 (1.1764-1.0822)
PA (kW)=0.746×2.355
PA (kW)=1.7571kW

Posteriormente se determina el ahorro en consumo de energía eléctrica.

Ahorro de consumo (kWh/año)=PA × horas × días/año
Ahorro de consumo (kWh/año)=1.7571×16×313
Ahorro de consumo (kWh/año)=8,800 kWh/año

En la Tabla 8 se muestran las potencias de ahorro de los motores a sustituir además de las eficiencias de cada uno de los motores, así como la capacidad, horas de operación, días laborales y consumo de energía eléctrica.

Tabla 8 Características generales de los motores a sustituir

Capacidad (HP)	30	40	50
Tiempo de operación (h)	16	24	24
Tiempo de operación (días/año)	313	313	313
Consumo 1 (kWh/año)	112,079	224,158	280,198
Eficiencia estándar	85	85	85
Alta eficiencia	92.4	93	93
Potencial de ahorro (kW)	2.11	3.02	3.77
Consumo 2 (kWh/año)	101,519	201,473	251,841
Ahorro (kWh/año)	10,560	22,685	28,356

4) Beneficios energéticos y económicos

De reemplazarse los motores seleccionados y tener un programa para apagarlos en horarios y días en que no hay actividades en la empresa, se estima una reducción en el consumo de energía eléctrica de 70,402 kWh al año como se menciona en los resultados y un ahorro económico de $ 503,952.67, que se verá reflejado en la facturación eléctrica.

5) Disminución de CO_{2EQ}

Este ahorro de energía representaría también una disminución en las emisiones de CO2eq por generación de electricidad equivalente a 26 tCO_{2eq}/año.

Coeficientes de Emisión de GEI (tCO2eq/año) = 70,402 kWh/año X 0.0006521 tCO2eq/MWh

6) Invesión

La inversión mínima es de alrededor de $ 105,348.88; que consta del reemplazo del motor actual por un motor de alta eficiencia de la misma capacidad pero de menor consumo.

7) Periodo simple de recuperación de la inversión

El periodo simple de recuperación de la inversión es de 0.2 años, siendo la inversión requerida dividida entre el ahorro económico esperado.

Disminución en Consumo	2,922 kWh/año
Disminución en Demanda	0 kW/mes
Reducción de GEI	1.90 tCO2eq/año
Ahorro económico	3,043 $/año
Inversión	$ 0
PSRI	Inmediata

VII. Conclusiones

La realización del Diagnóstico de Eficiencia energética en la empresa ha demostrado una vez más, que la aplicación de esta metodología es eficaz para la identificación de oportunidades de mejora dentro del proceso productivo de las empresas; logrando identificar opciones de mejora que repercuten positivamente en la reducción de los costos operativos en general.

Las Oportunidades de eficiencia energética identificadas por el equipo del CMPL están enfocadas tanto en oportunidades de Buenas Prácticas de Manufactura, como de cambio tecnológico; esto no debe interpretarse como oportunidades incosteables; por el contrario, se demuestra que en la mayoría de los casos, la inversión es accesible comparada con los ahorros que estas oportunidades pueden generar.

El Diagnóstico de eficiencia energética es un esfuerzo desarrollado por la empresa para optar por la mejora continua en su proceso productivo y con el objetivo de poner en práctica su visión de empresa social y ambientalmente responsable; ya que con la aplicación de las oportunidades identificadas, se dejarían de generar 55.9 tCO_{2eq}/año; este beneficio es equivalente a:

- Abastecer de energía eléctrica a 44 hogares al año[3].
- Que dejen de circular 11 vehículos compactos que recorren una distancia promedio de 30,000 km/anuales[4].

De esta forma, además de los beneficios económicos que trae la aplicación de la metodología de producción más limpia y la instrumentación de las oportunidades identificadas, se contribuye en aspectos ambientales, mismos que pueden ser un elemento de gestión ante las autoridades locales o federales; para demostrar tangiblemente, el compromiso de la empresa por su entorno.

Finalmente, si al monto de la inversión que tendría que realizar la empresa para la aplicación de las oportunidades de eficiencia energética identificadas se suma el costo de la realización del presente diagnóstico, se demuestra que la inversión en este tipo de proyectos resulta rentable.

Referencias

[1] Libro de Trabajo (Volumen 2),"Directrices del IPCC para los Inventarios de Gases de Efecto Invernadero, 1996" de Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)

[2] Centro Mexiacano para la Producción Más Limpia del Instituto Politecnico Nacional"Producción más limpia, eficiencia energetica"

[3] *Fuente: Programa de Liderazgo Ambiental para la Competitividad. SEMARNAT. 2010.*

[4] *Fuente: http://www.ecovehiculos.gob.mx/buscaclase2.php.*

Estudio CFD del efecto de la configuración geométrica en la disipación de energía en un tanque agitado sin bafles

R. Guadarrama-Pérez, A.D. De La Concha Gómez, G. Martínez de Jesús, J. Ramírez-Muñoz
Departamento de Energía
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
CDMX, México.
ing.brgp@gmail.com, adelaconcha@gmail.com,
g.martinez.dj@gmail.com, jrm@correo.azc.uam.mx

V. E. Márquez-Baños
Posgrado en Ciencias Naturales e Ingeniería
Universidad Autónoma Metropolitana-Cuajimalpa
CDMX, México.
vekbalam@gmail.com

***Resumen*— Se estudió el flujo tridimensional laminar y estacionario inducido por un impulsor de alto corte de dos anillos tipo Hockmeyer utilizando el enfoque de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD, por sus siglas en inglés). El estudio se realizó en un tanque agitado sin deflectores usando un fluido newtoniano. Se evaluó el efecto de la distancia del impulsor al fondo del tanque (C) (expresada de forma adimensional como C/T, siendo T el diámetro del tanque) en la disipación de energía viscosa inducida por el impulsor. Con el fin de capturar la hidrodinámica en la región cercana al impulsor y extraer valores promedio de la disipación de energía en esta región, la malla computacional se dividió en diferentes volúmenes. Se usó el enfoque de marcos de referencia múltiples (MRF por sus siglas en inglés) y el modelo de volumen de fluido (VOF por sus siglas en inglés) para modelar la evolución de la interface líquido-aire. Los resultados numéricos fueron validados con mediciones de potencia experimentales. Los resultados de las simulaciones fueron analizados mediante un análisis de varianza. Dicho análisis arrojó con un nivel de confiabilidad del 95.0% que existe un efecto significativo de C/T en la disipación de energía.**

Palabras clave: CFD, Fluido newtoniano, disipación viscosa, impulsor de alto corte, dispersión de pigmentos, tanques agitados.

I. INTRODUCCIÓN

Los tanques agitados mecánicamente son utilizados en la industria petroquímica, química, alimenticia, farmacéutica, biotecnológica, entre otras. Durante las etapas del proceso, muchas operaciones dependen en alto grado del mezclado y de la agitación eficiente de los fluidos. Por lo cual, la agitación se utiliza para acelerar los procesos de transferencia de calor y masa, alcanzar uniformidad de concentración y temperatura, y acelerar las reacciones químicas en procesos limitados por transferencia de masa [1, 2] Otro propósito importante de los tanques agitados es llevar a cabo estas operaciones en el mínimo tiempo y con el mínimo consumo de energía. En el presente trabajo se estudia la hidrodinámica inducida por un dispersor de alto corte usado comúnmente en la industria para la dispersión de pigmentos en líquidos. El principal objetivo de un proceso de dispersión consiste en desaglomerar los aglomerados de partículas e incorporarlos en un medio líquido, de forma tal que, el producto final contenga las partículas del polvo en su menor tamaño posible y estén distribuidas uniformente en todo el medio [3].

Los agitadores convencionales (e.g., turbina de paletas planas, turbina de paletas inclinadas, de hélice, agitador de tornillo, agitador de ancla, cinta helicoidal) son mezcladores eficientes, pero generalmente no son capaces de entregar la energía que localmente se requiere para provocar el rompimiento de los aglomerados, esto sin importar el tiempo que se mantenga la agitación [3]. Por ello, la dispersión de material aglomerado usando agitadores convencionales con frecuencia se lleva a cabo de manera insatisfactoria [4]. En contraste, los impulsores de alto corte (e.g., de dos anillos tipo Hockmeyer y de dientes aserrados tipo cowless) suelen inducir zonas de elevado cizallamiento (i.e. disipación de energía) y alto flujo en las cercanías de las cuchillas, lo que genera fuerzas de corte y niveles de bombeo suficientes para primero desaglomerar las partículas y después distribuirlas uniformemente en el medio [3, 5].

Xie y col. [7, 8] investigaron la tasa de ruptura de aglomerados de una suspensión de nanopartículas de Aerosil® 200V en agua desionizada en el régimen de flujo turbulento. Ellos utilizaron distintos impulsores convencionales (que promueven principalmente el bombeo y no el corte) y un impulsor de alto corte de dientes de sierra tipo EkatoMizer. Estos autores reportan que la tasa de desaglomeración es controlada por la tasa máxima de disipación de energía inducida por el impulsor.

Ramírez-Gómez y col. [9] estudiaron numéricamente la hidrodinámica producida por impulsores de alto corte tipo Hockmeyer de dos y cuatro anillos en el régimen laminar y compararon su desempeño con la turbina Rushton estandar. Estos autores encontraron que para una misma potencia inyectada mayor a 12.92 W, la disipación de energía promedio en el volumen barrido por las cuchillas del impulsor Hockmeyer es mayor que la inducida por la turbina Rushton. Esto corrobora lo mencionado por el fabricante propietario de la patente de este impulsor [3]. Ellos también sugirieron que la zona barrida por las cuchillas del impulsor Hockmeyer puede considerarse como la region efectiva para procesos de dispersión de polvos.

Ramírez-Muñoz y col. [10], compararon experimentalmente el desempeño de la turbina Rushton y el impulsor Hockmeyer de dos anillos en un proceso de dispersión de un polvo mineral en un líquido newtoniano. La tasa de desaglomeración de polvo mineral fue asociada a la tasa de disipación de energía obtenida de manera numérica, para ello definieron varios volúmenes alrededor del impulsor con la finalidad de determinar valores promedio en regiones de interés. Los autores reportan que a una misma potencia inyectada el impulsor tipo Hockmeyer de dos anillos es más eficiente que la turbina Rushton para procesos de dispersión de polvos. Esto debido a que la mayor disipación viscosa efectiva se produce dentro del volumen barrido por la cuchilla del impulsor. Con base en los resultados experimentales y numéricos, los autores sugieren que la región barrida por las cuchillas del impulsor tipo Hockmeyer debe ser considerada como la región de máxima disipación viscos efectiva para procesos de desaglomeración de partículas.

Lo discutido anteriormente corrobora la importancia que tiene la disipación de energía viscosa en los procesos de dispersión de pigmentos operados en el régimen laminar, a pesar de ello los estudios para impulsores de alto corte en este régimen aún son escasos y no existen trabajos reportados donde se evalúe el efecto de las relaciones geométricas sobre la disipación de energía, lo cual se realiza en este tabajo. Con la finalidad de avanzar en el entendimiento de este tipo de agitadores, se aborda un estudio del efecto de la distancia del impulsor al fondo del tanque en la disipación de energía viscosa basado en simulaciones CFD.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. *Equipo experimental*

En la Fig. 1 se muestra la configuración del sistema experimental usado. Las relaciones geométricas adimensionales correspondientes a la altura de líquido al inicio de la agitación (Z) y el diámetro del impulsor (D) que se usaron fueron: Z/T=1 y D/T=0.3848, respectivamente y, los diferentes valores de la distancia del impulsor al fondo del tanque (C) fueron C/T de 0.3848, 02565 y 0.18. Se trabajó con un tanque de fondo cóncavo con diámetro (T) de 132 milímetros. Se utilizó un impulsor de alto corte tipo Hockmeyer® de dos anillos acoplado a un equipo de agitación Dispermat® tipo AE01.

Como fluido de trabajo se preparó una solución de glucosa al 37.0% en peso con agua destilada, su viscosidad se determinó en un reómetro marca Anton Paar, modelo MCR 502, la densidad se determinó considerando la masa de fluido contenida en una probeta de 50 mL. Las propiedades del fluido fueron: μ=1.08 Pa·s y ρ=1338 Kg·m^{-3}.

La potencia inyectada al sistema se determinó a partir del torque (ecuación (1)), para ello se utilizó un sensor de torque marca Futek modelo TRH300-FSH1980 acoplado al sistema de agitación. La información generada por el sensor de torque es procesada en tiempo real mediante un sistema de adquisición de datos. A continuación de da una breve descripción de este sistema.

El sistema de adquisición de datos consiste en dos dispositivos: 1. Un transductor de señal Andilog® modelo CNR-EA-TRD6, el cual recibe la señal emitida por el sensor de torque y, 2. El software Caligraph versión 1.3.0, que nos permite tener los datos registrados por el transductor en un formato adecuado para su análisis.

$$P_T = 2\pi N T \quad (1)$$

Donde N es la velocidad de agitación en s^{-1} y T el torque en N·m.

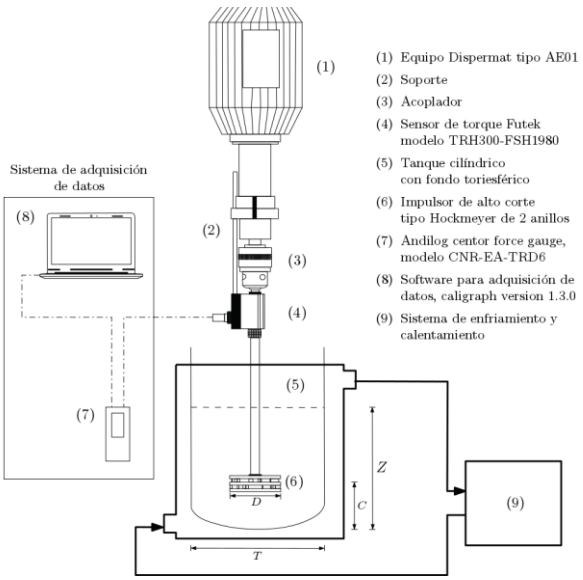


Fig. 1. Diagrama de la configuración experimental.

B. *Metodologia numérica*

La digitalización, el mallado y la simulación de los sistemas de mezclado se realizaron en DesignModeler, Meshing y Fluent, respectivamente, siendo todos módulos de Ansys® versión 17.1. Se trabajó con una computadora de escritorio de 64 bits con procesador Intel Core i7-4790k, y 32 GB de memoria RAM. Con la finalidad de reducir el tiempo cómputo y aprovechando la periodicidad del flujo, el modelo construido considera solo la sexta parte del sistema, reduciéndose así en aproximadamente un 83.0% el costo computacional.

La solución numérica se realizó mediante el modelo de Marco de Referencia Múltiple (MRF, por sus siglas en inglés), para ello, se consideran dos regiones dentro del dominio computacional: (1) Marco de Referencia Estacionario (SRF, por sus siglas en inglés), y (2) Marco de Referencia Rotativo (RRF, por sus siglas en inglés). Con la finalidad de obtener valores promedio de los parámetros de interés en regiones específicas, se construyeron distintos volúmenes dentro del RRF (Fig. 2): el volumen barrido por el impulsor (V_{IS}), compuesto por el volumen barrido por las cuchillas (V_{BS}) y el volumen barrido por el centro (V_{CS}), y tres volúmenes que envuelven a V_{IS}, nombrados como V_1, V_2 y V_3.

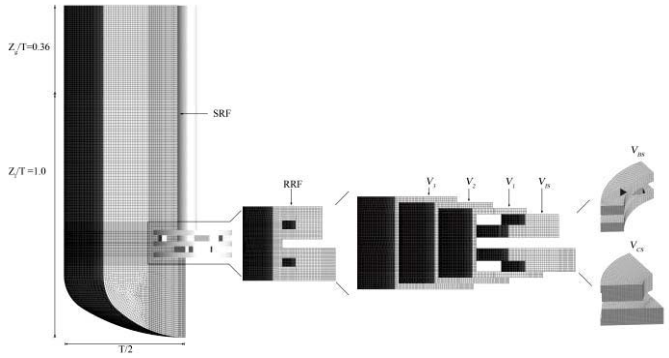


Fig. 2. Dominio Computacional.

En cuanto a los modelos de flujo, las ecuaciones (2) y (3) describen el movimiento del fluido dentro del tanque, para representar la deformación de la interfase gas-líquido se utilizó el modelo de volumen de fluido (VOF, por sus siglas en inglés). El acoplamiento entre presión-velocidad se realizó por medio del esquema Coupled y, en la discretización espacial se utilizaron los esquemas PRESTO! Y QUICK para la presión y el momento, respectivamente.

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \tag{2}$$

$$-\nabla P + \mu\left[\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^{\mathbf{T}}\right] + \rho\vec{g} = 0 \tag{3}$$

El mínimo número de elementos necesarios para la solución de estas ecuaciones se determinó mediante un análisis de independencia de malla basado en el refinamiento por gradientes de velocidad, considerando como parámetro de evaluación la potencia inyectada, y la potencia disipada en las distintas regiones definidas alrededor del impulsor definidas en la Fig. 2. La potencia es calculada a partir del torque (ecuación (1)) y la disipación de energía viscosa [ecuación (4)].

$$P_\varepsilon = 6\cdot\left[\int -\left(\overline{\overline{\tau}} : \nabla\vec{v}\right)\right] dV \tag{4}$$

Donde el factor 6 se introduce debido a que en las simulaciones solo se está trabajando con la sexta parte del dominio computacional, $\overline{\overline{\tau}}$ representa el tensor de esfuerzos viscosos y $\vec{v}$ es la velocidad del fluido. El producto $-\left(\overline{\overline{\tau}}:\nabla\vec{v}\right)$ puede escribirse en términos de la energía disipada por la viscosidad por unidad de volumen:

$$-\left(\overline{\overline{\tau}} : \nabla\vec{v}\right) = \mu\left(\nabla\vec{v}\right)^2 = \mu\Phi_v(x,y,z) \tag{5}$$

Donde Φ_v para un fluido newtoniano y en coordenadas cartesianas se define como:

$$\Phi_v(x,y,z) = 2\left[\left(\frac{\partial}{\partial x}v_x\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial y}v_y\right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial z}v_z\right)^2\right] + \left[\frac{\partial}{\partial x}v_y + \frac{\partial}{\partial y}v_x\right]^2 + \left[\frac{\partial}{\partial y}v_z + \frac{\partial}{\partial z}v_y\right]^2 + \left[\frac{\partial}{\partial z}v_x + \frac{\partial}{\partial x}v_z\right]^2 \tag{6}$$

Para la validación del modelo computacional, fueron comparados los valores de potencia (basado en torque y disipación) obtenidos numéricamente con los obtenidos por experimentación a diferentes velocidades de agitación. El efecto de la distancia del fondo del tanque al centro del impulsor, se evalúo a una potencia inyectada de 24 W, para ello la velocidad de agitación para cada sistema fue: para C/T=0.18 de 1517 rpm, C/T=0.2565 de 1487 rpm y C/T=0.3848 de 1472 rpm. El efecto de C/T en la disipación de energía se determinó mediante un análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés), empleando el paquete estadístico OriginPro 8.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Analisis de Independencia de malla.

Para garantizar que los resultados obtenidos de manera numérica son independientes del número de elementos que representan el sistema físico, se construyeron mallas de entre 100 mil y 1.2 millones de elementos, evaluando el valor de la potencia neta inyectada al sistema a 1000 rpm, representada de manera adimensional como número de potencia (N_P). El N_P se define como [11]:

$$N_P = \frac{P}{\rho N^3 D^5} \tag{7}$$

Donde P representa la potencia, calculada a partir del torque y la disipación de energía, ρ es la densidad del fluido, N la velocidad de agitación y D el diámetro del impulsor

En la Fig. 3 se muestran los valores obtenidos de N_P en función del número de elementos de cada sistema.

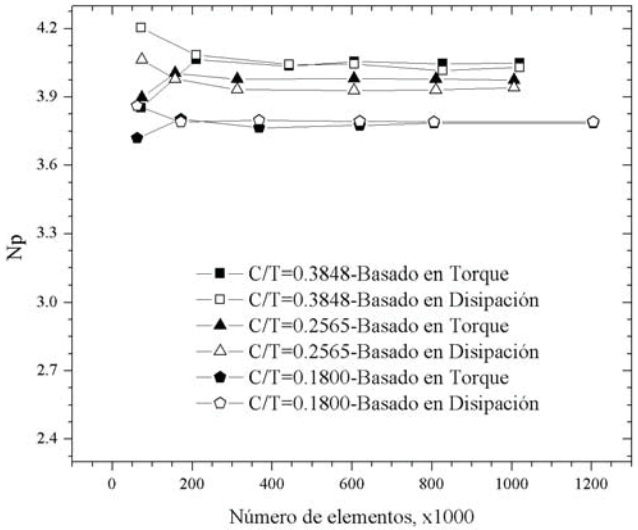


Fig. 3. Análisis de Independencia de Malla.

A partir de 300 mil elementos el valor de N_P permanece prácticamente constante, determinando así la malla finalmente usada para C/T de 0.3848, 0.2565 y 0.18, mallas de 317000, 301000 y 302000 elementos, respectivamente.

B. Validaciones experimentales.

Para la validación de las simulaciones numéricas en tanques agitados, es común determinar parámetros de macro-mezclado (como el N_P) de las simulaciones y compararlos con datos experimentales [12, 13]. En la Fig. 4 se muestran los resultados del consumo de potencia (representado de manera adimensional como N_P) obtenidos experimentalmente y calculados a partir de las simulaciones. Las barras verticales representan las desviaciones estándar de las mediciones experimentales. Como puede observarse que todos los valores de Np de las simulaciones están dentro de las desviaciones estándar (con un error relativo promedio menor al 5.0% respecto a la media), lo cual nos brinda alto grado de confiabilidad en el uso de los resultados obtenidos de manera numérica.

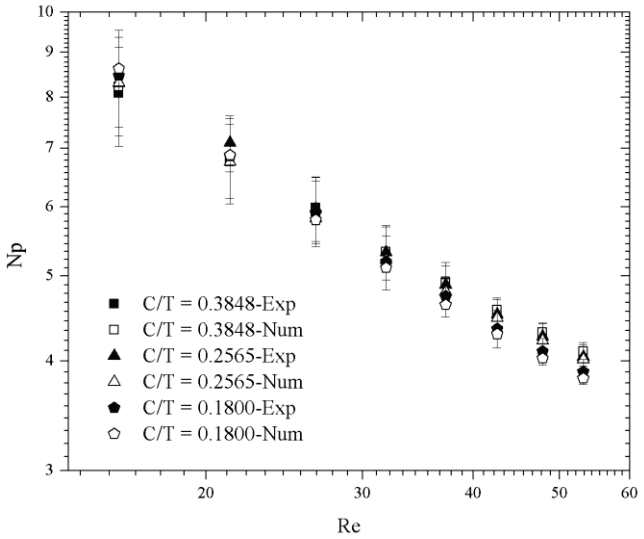


Fig. 4. Comparación del N_P numérico contra el experimental.

C. Analisis de la disipación de energía

En la Fig. 5 se muestran los patrones de flujo en forma de líneas de corriente y sobre ellas se superpusieron los contornos de disipación de energía viscosa para las tres configuraciones analizadas. Las líneas de corriente de esta figura muestran que a un C/T de 0.3848, el sistema presenta un patrón de flujo característico de los impulsores tipo radial, con dos grandes zonas de recirculación que se desarrollan por abajo y por arriba del plano central del impulsor.

Sin embargo, al acercar el impulsor al fondo del tanque es notoria una deformación en el patrón de flujo, reduciendo el tamaño del lazo de recirculación inferior hasta casi desaparecer, e incrementando la altura del lazo de circulaciónsuperior. Esto puede tener gran impacto sobre la eficiencia de estos equipos, principalmente en el tiempo de mezclado y los niveles de energía disipada en la cercanía del impulsor, la cual como se mencionó anteriormente es de gran interés para la desaglomeración de partículas.

En cuanto a los perfiles de disipación de energía viscosa, en esta misma imagen, se distingue que la región de máxima disipación se encuentra en la zona más cercana al impulsor y que, además la energía se disipa siguiendo la trayectoria del fluido.

También es notorio que cuando se reduce C/T, la disipación de energía en la zona inferior del impulsor tiene a disminuir, concentrándose cada más en la cercanía del fondo del tanque, pero con una intensidad menor. Siendo estos niveles de energía disipada probablemente menores a los necesarios para la desaglomeración de partículas, según lo reportado por Ramírez-Muñoz y col. [10], donde sugiere, a la zona barrida por las cuchillas del impulsor como la región de máxima disipación de energía, siendo la región generada por el volumen barrido por las cuchillas más el primer volumen que envuelve al impulsor (V_{BS} + V_1), la región denominada como efectiva.

Los perfiles de disipación de energía se encuentran directamente relacionados con los gradientes de velocidad, tal como lo describe la ecuación (5), por lo que la disminución de la disipación viscosa con el decremento de C/T se puede atribuir a que los valores máximos de la componente axial de la velocidad (i.e. el gradiente de velocidad) se reducen en la parte inferior del impulsor debido a la deformación y/o contracción del lazo de circulación inferior, un análisis cuantitativo de ello se presenta más adelante.

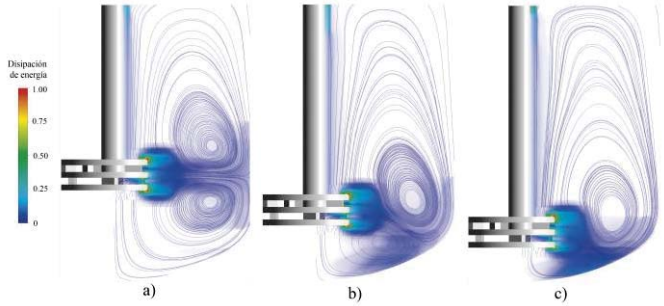


Fig. 5. Líneas de corriente y contornos de disipación viscosa para: a) C/T= 0.3848, b) C/T=0.2565 ,y c) C/T=0.18.

Con base en lo anterior se consideró tomar como variable respuesta para un análisis estadístico a la energía disipada por unidad de volumen (ε, kW·m^3) en la región efectiva (V_{BS} + V_1). El análisis de datos se realizó en el paquete estadístico OriginPro 8, con una confiabilidad del 95.0%. Para la elaboración de la tabla ANOVA, se verifican los supuestos de Normalidad y Homogeneidad de varianzas, obteniendo los siguientes resultados: de acuerdo a la Tabla 1, la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov indica que se cumple el supuesto de normalidad (estadístico=0147, p>0.05), con base en los resultados presentados en la Tabla 2, la prueba de homogeneidad de varianzas de Levene indica que se cumple el supuesto de homogeneidad de varianza (estadístico=0.012, p>0.05).

El ANOVA unifactorial (Tabla 3) indica que hay diferencia estadísticamente significativa en la disipación de energía (ε), al variar la distancia del fondo del tanque al centro del impulsor (estadístico=53.54m p<0.05). La prueba de Tukey (Tabla 4), muestra que, para las distintas relaciones geométricas C/T estudiadas, existe diferencia significativa (p<0.05) en la disipación de energía.

Tabla 1. Prueba de Normalidad.

Prueba de Kolmogorov-Smirnov			
Variable	n*	Estadístico	Sig.
ε	9	0.173	< 0.05

*donde n es el número de muestras.

Tabla 2. Prueba de Homogeneidad de Varianza.

Prueba de Levene			
Estadístico	g.l* (C/T)	g.l (ε)	Sig.
0.2689	2	6	0.773

*donde g.l representa, los grados de libertad.

Tabla 3. Análisis de Varianza Unifactorial.

ANOVA					
	g.l	Suma de cuadrados	Media cuadrática	Estadístico	Sig.
Modelo	2	219730	109865	53.54	1.49E-04
Error	6	12312	2052		
Total	8	232042			

Tabla 4. Comparación múltiple.

Prueba de Tukey					
C/T	Diferencia de medias	Error típico	Sig*	Intervalo de confianza al 95.0%	
				Límite inferior	Límite superior
0.2565-0.3848	-152.41	36.98	1	-265.90	-38.92
0.1800-0.3848	-380.25	36.98	1	-493.73	-266.76
0.1800-0.2565	-227.83	36.98	1	-341.32	-114.35

*Sig. igual a 1, indica que la diferencia de medias es significativa a un nivel de 0.05.
*Sig. igual a 0, indica que la diferencia de medias no es significativa a un nivel de 0.05.

En la Fig. 6, se aprecia que, para la misma potencia inyectada (24 W) la energía disipada en la región efectiva (V_{BS} + V_I) disminuye al acercarnos al fondo del tanque, obteniendo como resultado que la relación C/T=0.3848 tienen los valores más altos de disipación.

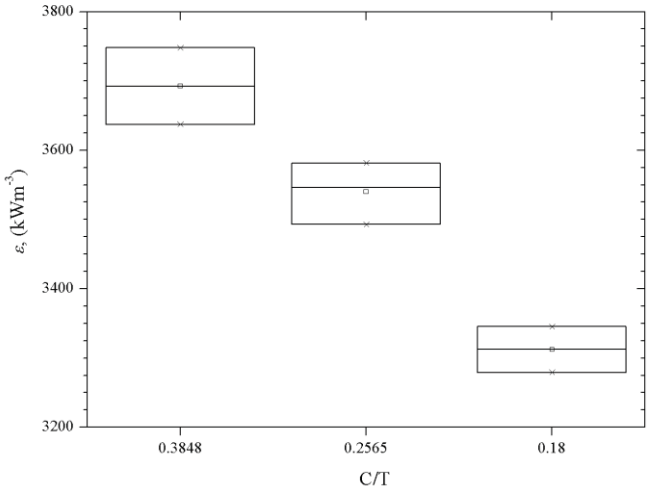


Fig. 6. Variación de la Disipación de Energía en función de la relación geométrica C/T a una potencia inyectada de 24 W.

De acuerdo con la ecuación (5), dos parámetros influyen en la disipación de energía son, en primer lugar, la viscosidad, que, por tratarse de un fluido newtoniano, permanece constante en todos los casos de estudio y en segundo el gradiente de velocidad. En la Tabla 5 se muestran los valores del gradiente de velocidad promediado en el volumen definido por la región efectiva de disipación de energía (V_{BS}+V_I). En esta tabla se observa que, aunque la velocidad de agitación para una C/T=0.3848 es ligeramente menor que en los otros casos, el gradiente de velocidad es mayor y, como consecuencia, la disipación de energía también lo es. Atribuyéndose este efecto a la modificación de los lazos de recirculación que provoca la reducción de la distancia entre el centro del impulsor al fondo toriesférico del tanque.

Tabla 5. Valores promedio en la zona efectiva a 24W de Potencia inyectada.

C/T	Velocidad de agitación, s^{-1}	Disipación de energía, $kW \cdot m^{-3}$	Gradiente de velocidad, s^{-1}
0.3848	24.5	3692.6 ± 55.4	639.4 ± 9.6
0.2565	24.8	3546.1 ± 44.6	629.7 ± 7.9
0.1800	25.3	3312.3 ± 41.7	606.4 ± 7.6

IV. CONCLUSIÓN

Se determinó mediante el uso de herramientas de dinámica de fluidos computacional y análisis estadístico que, con un 95.0% de confiabilidad, a una misma potencia inyectada, la reducción de la distancia del fondo del tanque al centro del impulsor tiende a reducir la energía disipada por un impulsor de alto corte. De acuerdo a los resultados obtenidos en este estudio la distancia del impulsor al fondo del tanque C/T=0.3848 resultó la configuración de mayor disipación de energía viscosa, siendo notorio el impacto del patrón flujo de cada configuración geométrica sobre esta variable de proceso de interés para la desaglomeración de partículas.

V. REFERENCIAS

[1] R. L. Mott, Mecánica de fluidos aplicada, Pearson Educación, 1996.

[2] J. Y. Oldshue, «Fluid mixing technology and practice,» *Chemical Engineering,* pp. 82-108, 1983.

[3] H. Hockmeyer, «Practical Guide to High-Speed Dispersion,» *Paint Coat. Ind.,* vol. 26, pp. 32-36, 2010.

[4] B. Freudig, S. Hogekamp y H. Schubert, «Dispersion of powders in liquids in a stirred vessel,» *Chemical Engineering and Processing,* pp. 525-532, 1999.

[5] E. L. a. A.-O. V. A. a. K. S. M. Paul, Handbook of industrial mixing: science and practice, John Wiley & Sons, 2004.

[6] N. Harnby, E. M. F. y N. A. W., Mixing in the Process Industries, Butterworth-Heinemann Ltd., 1997.

[7] L. Xie, C. Rielly, . W. Eagles y G. Özcan-Taskin, «Dispersion of nano-particle clusters using mixed flow and high shear impellers in stirred tanks,» *Chemical Engineering Research and Design,* pp. 676-684, 2007.

[8] L. Xie, C. D. Rielly y G. Özcan-Taksin, «Break-Up of Nanoparticle Agglomerates by Hydrodynamically Limited Processes,» *Journal of Dispersion Science and Technology,* pp. 573-579, 2008.

[9] R. Ramírez Gómez, D. García Cortés, G. Martínez de Jesus, M. M. Gonzáles Brambila, A. Alonso, S. A. Martínez Delgadillo y J. Ramírez Muñoz, «Performance Evaluation of Two High-Shear Impellers in an Unbaffled Stirred Tank,» *Chemical Engineering and Technology,* pp. 1519-1529, 2015.

[10] J. Ramírez Muñoz, G. Martínez de Jesús, A. Soria, A. Alonso y L. Torres, «Assessment of the effective viscous dissipation for deagglomeration processes induced by a high shear impeller in a stirred tank,» *Advanced Powder Technology,* 2016.

[11] R. B. Bird, W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley & Sons, 2007.

[12] G. Lane y P. Koh, «CFD simulation of a Rushton turbine in a baffled tank,» de *Proceedings of International Conference on Computational Fluid Dynamics in Mineral and Metal Processing and Power Generation, CSIRO, Melbourne*, 1997, pp. 377-895.

[13] S. Werner, S. C. Kaiser, M. Kraume y D. Eibl, «Computational fluid dynamics as a modern tool for engineering characterization of bioreactors,» *Pharmaceutical Bioprocessing,* vol. 2, nº 1, pp. 85-99, 2014.

Índice de autores/Author Index

A

Abrica González, P., 440
Acosta Flores, M., 267
Aguilar López, R., 9, 14, 18, 191, 210, 227
Aguilar Osorio, R., 150
Aguilera Flores, M., 125, 195
Alcántara Bárcenas, V. V., 82
Alcántara Montes, S., 22
Alvarado Camacho, C., 400
Álvarez B., O., 1
Arancibia Bulnes, C., 302, 308, 429
Arenas Romero, J. J., 463
Arias García, G., 436
Archundia Hernández, E. U., 169
Arreola Ramos, C. E., 308
Arroyo Gómez, C. A., 146
Ávila Paredes, H. J., 245
Ávila Vázquez, V., 195

B

Báez Estrada, G., 313
Baldenebro Cervantes, M., 156
Balderas Cortés, J. J., 122
Balderas López, J. A., 440
Barba P., A., 1
Barrera Calva, Enrique, 110
Beltrán Arredondo, L. I., 156, 159
Bocanegra Martínez, A., 60
Bonilla Blancas, W. C., 282
Borja Aragón, J. L., 93
Bremauntz Michavila, M. P., 82
Buenrostro Figueroa, J. J., 453

C

Caloca Chávez, G. D., 22
Camacho Pérez, B., 26
Cárdenas Valderrama, J. A., 235
Carlos Pérez, J. M., 106
Carvajal Mariscal, I., 420
Castillo Araiza C. O., 48, 333, 346, 352, 400, 453, 486
Castro Eddy, L. F., 227
Castro Ochoa, L. D., 156, 159
Castro Martínez, C., 156, 159
Castro Montoya, A. J., 55, 60, 106
Castillo Sánchez, M. D., 463
Cercado, B., 87
Chacalo Hilu, A., 30
Chávez Sandoval, B. E., 30, 245, 440, 455
Chávez Parga, M. C., 60
Chávez Rangel, L. F., 501
Colín Luna, J. A., 414, 455
Cordero García, M. X., 101
Cortés, J. A., 60
Contreras Contreras, R., 169
Contreras Larios, J. L., 146, 185, 383, 407
Corona Avendaño, S., 110
Correa Aguado, H. C., 125, 195
Correa Fierro, I. U., 458
Cruz Villeda, D., 141

D

Díaz Trujillo, L. A., 37
Del Valle, J., 308
De la Concha Gómez, A., 492, 507
De los Santos Villalobos, S., 122
Domínguez Bocanegra, A. R., 206, 210, 227
Dorantes Rodríguez, R., 257

E

Elizalde Martínez, I., 82

Elizardi, J., 239
Esparza Isunza, T., 480
Espina Cabrera, A., 239, 277
Esquivel Hernández, I., 180

F

Farías Sánchez, J. C., 55
Fernández Lozada, P., 26
Fierro, J. L. G., 200
Figueroa-Estrada, J. C., 9, 18, 191
Fuentes Cortés, L. F., 117
Flores Jiménez, J. A., 368
Flores Reyes, L. G., 245
Flores Valverde, E., 68
Fuentes, G. A., 64
Fuentes García, J., 82

G

Galindo Pérez, E. J., 30, 245
Gallegos Delgado, R., 162
García Franco, F., 30, 245
García Lira, J., 463
García Martínez, J. C., 414
García Perez, R., 467
Gardunño Zavala, M., 150
Garza García, Y., 93, 98
Godínez García, A., 141
Gómez Ramos, G. A., 453
Gómez Torres, S. A., 64, 101, 141
González, I., 333
González Brambila, M. M., 245, 414, 455
González Bravo, H. E., 257, 262
González Cardoso, G., 239, 277
González Fuentes, J. A., 79
González Huerta, R. G., 271
González Reyes, I., 14
González Riojas, M., 375

González Rivas, A., 125
González Rodríguez, H., 48,
González Sánchez, A. M., 22
González Uribe, H. A., 414
Guadarrama Mendoza, A. J., 429
Guadarrama Pérez, R., 492, 507
Guerrero R., G., 172
Guerrero Vargas, T. A., 180
Gutiérrez C., J. F., 474
Gutiérrez Limón, M. A., 407

H

Hernández Correa, E., 340
Hernández de Jesús, J. I., 68
Hernández Escoto, H., 37
Hernández Flores, G., 340
Hernández Hernández, A., 26
Hernández Jiménez, S. M., 87
Hernández Leyva, S. R., 156, 159
Hernández López, R. T., 313
Hernández Melchor, D. J., 26
Hernández Ortiza, J. A., 169
Hernández Pérez, I., 313
Hernández Pichardo, M. L., 271
Hernández Ramos, C. G., 436
Hernández Salgado, K, F., 455
Hernández Suárez, R., 162
Hernández Terán, M. E., 101
Huirache Acuña, R., 48, 200
Huerta González, P. F., 231
Huerta Ochoa, S., 453

J

Jiménez García, G. 37, 48, 60
Jiménez Lam, S. A., 64
Jiménez Magaña, M., 257
Jiménez Ramírez, O., 235

Jurado, M., 185

L

Lira Barragán, L. F., 448
López Cervantes, R., 79
López Díaz, D. C., 448
López Domínguez, S. A., 206
López Iñiguez, J. B., 501
López López, V. M., 444
López Pérez, P. A., 26

M

Maldonado Bustamante, S. R., 122
Márquez Baños, V. E., 492, 507
Martínez, A., 239
Martínez, I. F., 185
Martínez Álvarez, O., 267
Martínez Amador, S. Y., 93, 98
Martínez de Jesús, G., 492, 507
Martínez Garavito, L. M., 346
Martínez García, M., 455
Martínez Jiménez, A., 313
Martínez Romero, E., 172
Mata Martínez, A., 64
Maya Yescas, R., 37, 48, 55, 60, 200
Mejía Brizuela, N. Y., 458
Mejía Domínguez, J. A., 231
Mendoza Vázquez, C. A., 30
Mendoza Siller, A. Y., 79
Meza Montenegro, M. M., 122
Micheli Thirión, J., 358
Mondaca Fernández, I., 122
Monroy Lorenzo, L. B., 414
Monterrubio Badillo, M. C., 375
Mora, D. G. M., 282
Mora Briseño, P., 48
Morales García, S. S., 425

Morales Martínez, T. K., 79
Morales Ortega, E. E., 129, 135
Morales Pérez, A. A., 467
Morales Valencia, E. M., 346
Moreno Cruz, I., 302
Moreno Quiros, R. C., 290
Moreno Rivera, M. L., 245
Muhl, S., 150
Murillo Guerrero, J., 159

N

Navarro Hinojosa, F. J., 68
Najera Rivera, M. A., 436
Neria González, M. I., 191
Nieto Peña, A., 129, 135
Núnez Correa, S., 290
Nuño L., 185, 383

O

Olmedo Wooder, A., 282
Orozco Guillén, E. E., 458
Ortega Félix, A., 195
Ortega Martínez, A. C., 290
Ortíz Trejo, A., 391

P

Pala Rosas, I., 407
Pallares G., A., 383
Pavón Orozco, P., 290
Pawelec, B., 200
Pedroza Robles, L. E., 175
Pérez, G., 185
Pérez Hernández, E. A., 22
Pérez Juárez, J. A., 497
Pérez Montoya, L. M., 210
Pimentel González, C. G., 251

Pineda Flores, G., 375
Pineda Pimentel, M. G., 55
Poggi Varaldo, H. M., 323, 340
Ponce Ortega, J. M., 117, 448
Ponce Noyola, M. T., 340
Prado Barragán, L. A., 453
Puebla Núñez, Héctor Fernando, 9, 18

Q

Quiroz Figueroa, F. R., 156
Quiroz Juárez, M. A., 235

R

Ramírez Cortina, R. C., 146
Ramírez Javier, J. M., 271
Ramírez Muñoz, J., 492, 507
Ramírez Zamora, R. M., 467
Ramos Sánchez, G., 333
Reyes Carballo, S., 425
Reyes Caro, R. B., 122
Reyes Valerio, S., 290
Rivera Cabrera, S., 73
Ríos González, L. J., 79, 93, 98
Ríos Leal, E., 340
Rivera Garnica, J. M., 200
Rivero Martínez, E. P., 87
Rivero Rosas, D., 302
Robles González, V. S., 323
Rodriguez D., P, 1
Rodríguez de la Garza, J. A., 79, 93, 98
Rodríguez Garza, M. M., 93, 98
Rodríguez Hernández, D., 98
Rodríguez Pérez, H., 407
Rodríguez Santoyo, H. H., 267
Rogel, M. A., 172
Rojas M., A., 1
Román Aguilar, R., 129, 368, 391

Romero Paredes, H., 308
Romero Cedillo, L., 340
Romero Córdova, M., 358
Romero García, J. A., 463
Romero Limones, A., 352, 486
Rosales Jasso, A., 436
Ruelas Leva, J. O., 64
Ruíz Herrera, S. M., 458
Ruíz Martínez, R. S., 400

S

Salazar Huerta, A., 420
Salazar Pereyra, M., 206
Salinas Rodríguez, E. M., 101, 141
Sánchez, R., 257
Sánchez Cano, J. E., 214
Sánchez Pérez, R., 251, 297
Sánchez Reyes, G. A., 368
Santos Mendoza, I. O., 333
Saucedo Luna, J., 106
Schouwenaars, R., 467
Sedas Larios, E. E. de J., 425
Sepúlveda Barrera, A. A., 73
Solorza Feria, O., 340
Soto Bartolo, J., 191

T

Tabla Vázquez, C. G., 467
Talavera López, A., 64
Tapia Medina, C. R., 414
Télles Padilla, J. G., 436
Téllez Castillo, F. C., 135
Tello Campos, A. R., 73
Textle Xoampli, I., 297
Tobón Abdón, A. L., 271
Toledo Chávez, G., 37
Toledo García, I., 172

Toledo T., F., 474
Tolentino Eslava, R., 180, 227
Torres García, N. L., 200
Tovar Facio, J., 117

V

Valades Pelayo, P. J., 429
Valdez N., R., 1
Valladares Rodríguez, M. R., 68
Valle Hernández, J., 129, 135, 368, 391
Valle Zárate, J. E., 358
Vázquez V., A., 1
Velasco Rozo, E. A., 346
Velázquez-Sánchez, Hugo Iván, 9, 14, 18
Velázquez Valadez, U., 55
Vargas Santillán, A., 55
Vásquez Arango, A., 110
Vázquez, T., 383
Vázquez Arenas, J. G., 333
Vázquez Huerta, G., 110
Vázquez Marrufo, G., 106
Vázquez Martínez, G. R., 440
Vázquez Medina, R., 82, 235, 375
Vázquez Salas, P. J., 200
Villafán Vidales, H. I., 308, 429

Z

Zamora Justo, J. A., 440
Zamora Mata, J. M., 162, 175
Zeifert, B., 383
Zepeda Partida, T. A., 200